



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH TECHNOLOGIÍ

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION

ÚSTAV ELEKTROTECHNOLOGIE

DEPARTMENT OF ELECTRICAL AND ELECTRONIC TECHNOLOGY

SLEDOVÁNÍ VLIVU TEPLoty NA VLASTNOSTI LITHIUM-IONTOVÉ BATERIE

EVALUATION OF TEMPERATURE INFLUENCE ON LITHIUM-ION BATTERY PROPERTIES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Zuzana Zachová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

BRNO 2020

Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor **Elektrotechnická výroba a materiálové inženýrství**

Ústav elektrotechnologie

Studentka: Bc. Zuzana Zachová

ID: 177526

Ročník: 2

Akademický rok: 2019/20

NÁZEV TÉMATU:

Sledování vlivu teploty na vlastnosti lithium-iontové baterie

POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Práce se zabývá vlivem teploty na kapacitu a další vlastnosti lithium-iontových baterií. Student se seznámí s běžnými typy lithium-iontových baterií, které jsou komerčně k dispozici. Ve své práci se zaměří na vyhodnocení jednotlivých baterií z pohledu jejich funkce za zvýšené teploty.

DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce.

Termín zadání: 3.2.2020

Termín odevzdání: 3.6.2020

Vedoucí práce: doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.
předseda oborové rady

UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Vysoké učení technické v Brně / Technická 3058/10 / 616 00 / Brno

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá sledováním vlivu teploty na vlastnosti lithium-iontových akumulátorů, a to zejména na bezpečnost a kapacitu vybraných akumulátorů. Kapitoly 1 a 2 obsahují literární rešerši k danému tématu, jsou zde popsány elektrochemické zdroje energie, především sekundární akumulátory, z nichž hlavně lithium-iontové články. Dále je rozebírána bezpečnost a degradační procesy lithium-iontových akumulátorů a ve třetí kapitole je popsán návrh experimentů, realizace a výstupy z těchto experimentů.

Klíčová slova

Akumulátory, baterie, elektrochemické zdroje, lithium, lithium-ion, zvýšená teplota, vliv teploty, kapacita

Abstract

This diploma thesis deals with monitoring of the influence of temperature on the properties of lithium-ion batteries, especially on the safety and capacity of selected batteries. Chapters 1 and 2 contain a literature review on the subject, describing electrochemical energy sources, especially secondary accumulators, mainly lithium-ion cells. Furthermore, the safety and degradation processes of lithium-ion batteries are discussed and the third chapter describes the design of experiments, realization and outputs of these experiments.

Keywords

Accumulators, batteries, electrochemical sources, lithium, lithium-ion, elevated temperature, effect of temperature, capacity

Bibliografická citace:

ZACHOVÁ, Zuzana. *Sledování vlivu teploty na vlastnosti lithium-iontové baterie*. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/127906>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce doc. Ing. Petr Bača, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci na téma Sledování vlivu teploty na vlastnosti lithium-iontové baterie jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího semestrální práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušila autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhla nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědoma následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

V Brně dne: **3. 6. 2020**

.....
podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Petru Bačovi, Ph.D. za účinnou metodickou, pedagogickou a odbornou pomoc a další cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

V Brně dne: **3. 6. 2020**

.....
podpis autora

Obsah

Úvod.....	9
1 Galvanický článek.....	10
1.1 Sekundární akumulátory	12
1.1.1 Olověné akumulátory	12
1.1.2 Akumulátory na bázi niklu	14
2 Akumulátory na bázi lithium-ion.....	15
2.1 Princip funkce li-ion článku	16
2.2 Materiály pro zápornou elektrodu	18
2.2.1 Grafit.....	18
2.2.2 Oxidy na bázi titanu	19
2.3 Materiály pro kladnou elektrodu	19
2.3.1 Lithium-kobalt-oxid.....	19
2.3.2 Lithium-mangan-oxid	20
2.3.3 Lithium-železo-fosfát.....	20
2.3.4 Lithium-(nikl-kobalt-mangan)-oxid.....	21
2.3.5 Lithium-(nikl-kobalt-hliník)-oxid	21
2.4 Vrstvy na rozhraní fází elektroda – elektrolyt.....	22
2.5 Nežádoucí jevy v systémech li-ion akumulátorů	23
2.6 Bezpečnostní prvky v li-ion akumulátorech	24
2.7 Vliv vysokých a nízkých teplot na vlastnosti li-ion akumulátorů.....	25
2.7.1 Vliv nízkých teplot.....	25
2.7.2 Vliv vysokých teplot.....	26
3 Experimentální část.....	29
3.1 Příprava na měření a měřicí pracoviště	31
3.2 Režim pro zjišťování kapacity a napěťových charakteristik (referenční měření za pokojové teploty).....	33
3.2.1 Vybíjecí charakteristiky akumulátorů v závislosti na odevzdaném náboji	33
3.2.2 Referenční nabíjecí charakteristiky jednotlivých článků v závislosti na přijatém náboji	35
3.2.3 Teplota na povrchu článků při cyklování při konstantní teplotě okolí	36
3.2.4 Kapacita článků při referenčním cyklování při okolní teplotě 25 °C	37

3.2.5	Měření vnitřního odporu akumulátorů metodou EIS při teplotě 25 °C	38
3.3	Ověření funkčních parametrů akumulátorů při různých (zvýšených) teplotách	40
3.3.1	Vybíjecí charakteristiky akumulátorů při různých teplotách v závislosti na odevzdaném náboji.	40
3.3.2	Nabíjecí charakteristiky akumulátorů při různých teplotách v závislosti na odevzdaném náboji.	42
3.3.3	Kapacita akumulátorů v závislosti na teplotě	44
3.3.4	Měření vnitřního odporu akumulátorů metodou EIS v závislosti na teplotě	47
3.4	Dlouhodobé testy: ověření vlivu okolní teploty na životnost (parametry) akumulátorů	49
3.4.1	Životnost akumulátorů při cyklování při zvýšené teplotě 60 °C	49
3.4.2	Životnost akumulátorů při cyklování při teplotě 25 °C	54
	Závěr	58
	Seznam použité literatury	60
	Seznam použitých symbolů a zkratk.....	62
	Seznam obrázků	63
	Seznam tabulek	65

Úvod

Cílem této diplomové práce je zkoumání vlivu teploty na bezpečnost a kapacitu lithium-iontových akumulátorů.

V první kapitole jsou rozebírány elektrochemické články jak z pohledu historie, tak i jejich funkce. Je popsáno rozdělení článků se zaměřením na sekundární akumulátory a krátký popis různých druhů.

Ve druhé kapitole jsou již rozebírány lithium-iontové akumulátory z pohledu principu, různých materiálů elektrod, bezpečnosti a funkce za extrémních teplot.

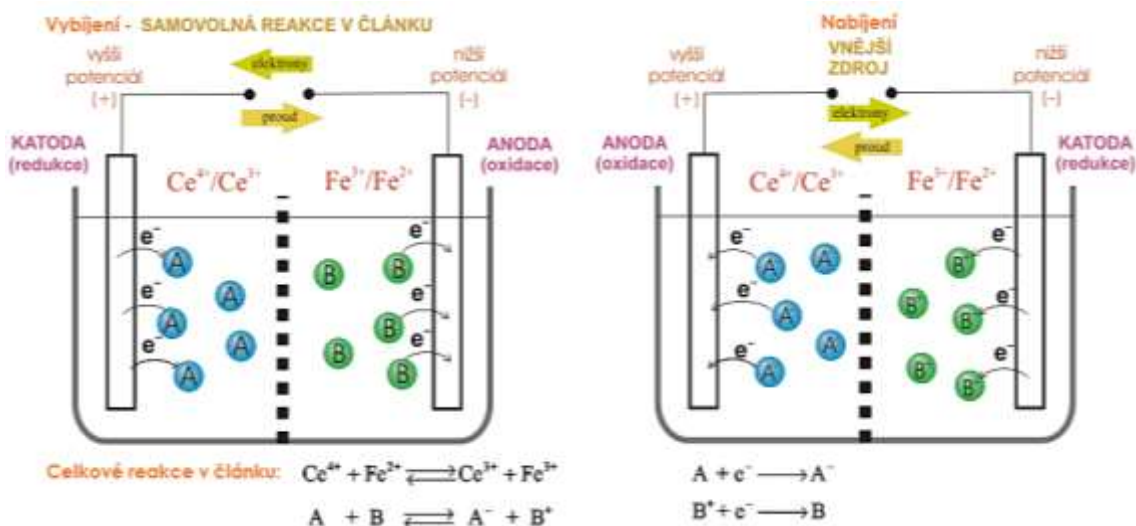
Ve třetí kapitole jsou nejprve rozepsány experimenty a následně rozebírány výstupy z jednotlivých experimentů. Bylo provedeno referenční měření charakteristik při pokojové teplotě 25 °C. Následně byly změřeny vlastnosti akumulátorů za postupného zvyšování okolní teploty v komoře až na 75 °C. Byla také provedena série dlouhodobých měření při pokojové i zvýšené teplotě, výsledky jsou mezi sebou porovnány v praktické části a v závěru této diplomové práce.

1 Galvanický článek

První funkční elektrochemický článek vznikl v roce 1799, kdy italský fyzik Alessandro Volta opakoval pokusy Luigiho Galvaniho s „živočišnou“ elektřinou při nichž objevil, že k získání elektrického proudu stačí oddělit dva různé kovy látkou či savým papírem napuštěným v solném roztoku. V roce 1800 tak sestrojil první primární baterii schopnou dodávat kontinuálně elektrický proud, tzv. Voltův sloup. Baterie se skládala z párů měděných a zinkových plíšků naskládaných na sebe do válce, prokládaných kousky savého papíru, plsti nebo kůže nasáknutými solným roztokem. [3]

Galvanický článek je nejmenší samostatnou elektrochemickou jednotkou, přeměňuje chemickou energii (obsaženou v aktivních materiálech) na energii elektrickou pomocí elektrochemické oxidačně-redukční (redoxní) reakce s vysokou účinností. Je tvořen dvěma elektrodami vzájemně oddělenými iontově propustným elektrolytem, přičemž elektrody musejí být z odlišného materiálu. Jedna plní funkci oxidačního a druhá redukčního činidla. [1, 2]

Na Obr. 1 jsou znázorněny dva jevy, které mohou v článku nastat, elektrický proud může procházet dvěma směry: od kladné elektrody k záporné (vybíjení), nebo od záporné elektrody ke kladné vlivem vnějšího napětí (nabíjení). Při vybíjení elektrony proudí z anody do katody. Železná elektroda vlevo na obr. 1 je anodou, při vybíjení se oxiduje a uvolňuje elektrony. Katoda při vybíjení přijímá uvolněné elektrony, a tudíž se redukuje. Anionty proudí směrem k anodě a kationty směrem ke katodě. Při nabíjení je tato reakce opačná. [1]



Obr. 1.1: Funkce galvanického článku při vybíjení (vlevo) a nabíjení (vpravo) [6]

Silné redukční prvky jsou seskupeny v periodické tabulce na levé straně, zatímco silné oxidační prvky se nacházejí vpravo. Nejsilnějším redukčním činidlem je Lithium, které má nejzápornější hodnotu standardního elektronového potenciálu $E_0 = -3,04 \text{ V}$ a zároveň je nejlehčím kovem, což umožňuje dosažení vysoké hustoty energie (= míra množství energie na jednotku hmotnosti nebo objemu), kterou lze v článku uložit. [1, 2]

Sklon jednotlivého kovu nebo sloučeniny k získání nebo ztrátě elektronů ve vztahu k jinému materiálu je znám jako jeho elektrodový potenciál. Sloučeniny s kladným elektrodovým potenciálem se používají pro kladné elektrody, sloučeniny se záporným elektrodovým potenciálem pro záporné elektrody. Čím větší je rozdíl mezi elektrodovým potenciálem anody a katody, tím větší je elektromotorické napětí (EMF) článku a tím větší je množství energie, kterou může článek produkovat. V závislosti na chemických reakcích mezi anodou a katodou lze získat různé hodnoty napětí článku. [2]

Požadavky na materiály [4]:

- Materiály na výrobu anody jsou vybírány s ohledem na následující vlastnosti: musí být dobrým redukčním činidlem, mít vysokou energetickou hustotu, dobrou vodivost a stabilitu, být snadno vyrobitelné a za nízké náklady. Jako anodové materiály se v praxi používají především kovy.
- Materiály na katodu musí být účinným oxidačním činidlem, musí být stabilní při kontaktu s elektrolytem a musí mít užitečné pracovní napětí. Většina katod je v praxi tvořena oxidy kovů.
- Elektrolyt musí mít dobrou iontovou vodivost, ale nesmí být elektronově vodivý, protože by to způsobilo vnitřní zkrat. Dalšími důležitými vlastnostmi jsou nereaktivita s elektrodovými materiály, malá změna vlastností se změnou teploty, bezpečnost při manipulaci a nízká cena.

Akumulátor (baterie) je soustavou elektrochemických článků, zapojených do série, paralelně nebo kombinací obou, v závislosti na požadovaném výstupním napětí a kapacitě. V závislosti na vratných nebo nevratných chemických dějích v článcích se baterie dále dělí na primární a sekundární. U primárního článku se chemické sloučeniny během vybíjení trvale mění a elektrická energie se uvolňuje až do úplného vyčerpání původních sloučenin. Tyto baterie tedy mohou být použity pouze jednou do jejich úplného vybití. U sekundárních článků je chemická reakce reverzibilní (s účinností převyšující 99 %) a tyto články mohou být vlivem vnějšího proudu nabíjeny a následně vybíjeny používáním, a to opakovaně ve stovkách až tisících cyklech. [2, 4]

1.1 Sekundární akumulátory

Sekundární akumulátory jsou používané již více než 150 let, byly vyvinuty v různých velikostech pro širokou škálu různých aplikací a v široké škále dostupných výkonových charakteristik.

Lze je rozdělit do dvou hlavních kategorií dle účelu jejich použití pro [4]:

1. Aplikace, ve kterých je sekundární baterie používána jako zařízení k ukládání energie, je nabíjena hlavním zdrojem energie a dodává svou energii zátěži na vyžádání, pokud primární zdroj energie není k dispozici nebo nestačí pro splnění požadavku na zatížení. Příkladem mohou být automobilové a letecké systémy, nepřerušitelné zdroje napájení, záložní zdroje energie a hybridní aplikace.
2. Aplikace, ve kterých je sekundární baterie vybita, následně se po použití nabíjí, buď v zařízení, ve kterém byla vybita, nebo samostatně. Do této kategorie spadá většina spotřební elektroniky (mobilní telefony, tablety, fotoaparáty, holicí strojky, ...), elektrická vozidla, trakční a průmyslová manipulační vozidla a některé stacionární aplikace.

Vymezení pojmů:

Kapacita akumulátoru – množství náboje, které je schopen akumulátor pojmout/dodat. Udává se v jednotkách mAh nebo Ah (1 Ah je definována jako náboj, který akumulátor dodá do obvodu při konstantním proudu 1 A za 1 hodinu). Jmenovitá kapacita akumulátoru je dána výrobcem, skutečná kapacita je aktuální změřená kapacita za daných podmínek. [8]

Specifická (gravimetrická) kapacita – udává množství náboje na jednotku hmotnosti akumulátoru, článku, příp. aktivního materiálu elektrody. Udává se v jednotkách Ah/g nebo mAh/g. Jedná se o základní vlastnost materiálu, jež závisí na jeho složení a struktuře. [8]

Energetická hustota nebo specifická hustota energie – množství energie vztažené na jednotku objemu nebo hmotnosti aktivního materiálu, článku nebo akumulátoru, v jednotkách Wh/L nebo Wh/kg. Tato energie je výsledkem napětí článku a jeho kapacity na jednotku objemu nebo hmotnosti. [8]

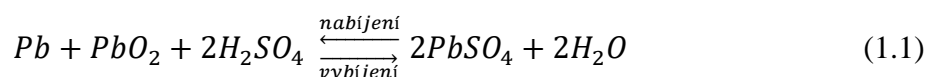
1.1.1 Olověné akumulátory

V roce 1859 vynalezl francouzský lékař Gaston Plante první dobíjecí akumulátor na bázi olova a kyseliny sírové. Při jeho výrobě použil dva dlouhé proužky olověné fólie a mezi ně vrstvy hrubé látky. Vše svinuté do spirály a ponořené do roztoku asi 10 % kyseliny sírové. Tyto první články měly poměrně malou specifickou kapacitu, protože

množství uložené energie záviselo na množství zkorodovaného aktivního materiálu na oxid olovnatý. [4]

Olověné akumulátory tvoří dodnes největší segment na trhu s akumulátory na světě, tedy přibližně 70 % a v současnosti jsou nejpoužívanějším sekundárním zdrojem elektrické energie. Oproti konkurenci je téměř vždy nejméně nákladnou skladovací baterií pro jakoukoli aplikaci, hlavně díky nízké ceně a dobré dostupnosti olova. Více než 97 % všech olověných akumulátorů je recyklováno. Mezi další výhody patří vysoká životnost akumulátorů (stovky až tisíce cyklů), dobrá spolehlivost, vysoké jmenovité napětí (2 V) a vysoká elektrochemická účinnost. Mezi nevýhody patří zejména velká hmotnost olova. [4, 5]

Kladnou elektrodu zpravidla tvoří oxid olovičitý (PbO_2) a zápornou elektrodu houbovitě olovo. Při vybíjení dochází na kladné i záporné elektrodě k přeměně na síran olovnatý ($PbSO_4$), přičemž dochází k ředění elektrolytu, tedy 37% kyseliny sírové (H_2SO_4). Během nabíjení dochází k opačnému procesu, souhrnná článková reakce pak bude [8]:



Nejběžnější typy olověných akumulátorů dle jejich použití:

Startovací akumulátor (SLI = Starting, Lighting, Ignition) - je navržen tak, aby spustil motor krátkodobým vysoko-proudovým impulzem trvajícím asi sekundu. Díky své velikosti je schopen dodávat vysoký proud, ale nemůže být hluboce cyklován, po většinu času zůstává v režimu vysokého stavu nabití. Díky mnoha tenkým elektrodám s pórovitou strukturou se dosáhlo větší povrchové plochy a velmi nízkého vnitřního odporu. [4, 5]

Totéž platí pro baterie používané v záložních systémech, kdy je akumulátor aktivně vybíjen pouze po krátkou dobu (při výpadku, či testování), po zbytek času je napájen zdrojem konstantního napětí. Použití v telekomunikacích a dalších aplikacích s nepřerušovaným napájením, záloha proti výpadku rozvodných stanic (staniční akumulátory), nemocnice. [4, 5]

Trakční akumulátory jsou konstruovány pro vysokou odolnost při opakovaném hlubokém vybíjení a následném nabíjení v průběhu i několika hodin. Požadavkem je vysoká kapacita a vysoký počet cyklů. Pro dosažení těchto charakteristik, musejí být elektrody zesílené. Použití pro elektrická vozidla, golfové a invalidní vozíky, manipulační techniku aj. [4, 5]

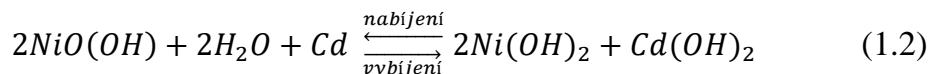
Speciálním případem jsou baterie v hybridních elektrických vozidlech (HEV) a v akumulacích jednotkách pro systémy vzdálené dodávky energie (RAPS), které po většinu času pracují ve stavu částečného, přibližně 50% nabití. [4, 5]

1.1.2 Akumulátory na bázi niklu

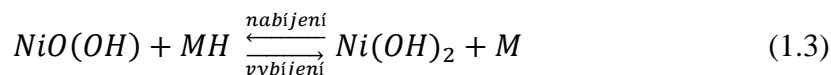
V roce 1899 vynalezl Waldmar Jungner ze Švédska nikl-kadmiový akumulátor (NiCd) a dodnes bylo vyrobeno velké množství jeho modifikací. V roce 1932 se dosáhlo vyšších zátěžových proudů a zlepšení životnosti NiCd baterií vynalezením slinuté pólové desky a po mnoho let byla jedinou dobíjecí baterií pro přenosné aplikace. V 90. letech 20. století se ekologové v Evropě začali obávat škod způsobených toxicitou kadmia, byla vydána směrnice o bateriích 2006/66/ES omezující prodej NiCd baterií v Evropské unii s výjimkou zvláštního průmyslového použití, pro které není vhodná žádná výměna. [7]

Nikl se používá jako materiál pro kladnou elektrodu, aktivním materiálem je NiOOH, na záporné elektrodě pak houbovité kadmium. Elektrolytem je zpravidla 30-35% roztok hydroxidu draselného (KOH). I přes dobré vlastnosti akumulátoru, jako je např. dlouhá skladovatelnost a životnost, možnost přebíjení, rychlé nabíjení a vybíjení, schopnost pracovat za nízkých teplot, jej vysoké materiálové náklady a toxicita kadmia vyřadily z trhu pro běžné aplikace. Životnost NiCd dosahuje řádově tisíců nabíjecích a vybíjecích cyklů při úbytku kapacity 25 %. Samovybíjení článku je závislé na teplotě a nabývá hodnoty 10-15 % kapacity za měsíc. [5]

Při vybíjení se kadmium na záporné elektrodě mění na hydroxid kademnatý a NiO(OH) na kladné elektrodě přechází v hydroxid nikelnatý Ni(OH)₂. Celková článková reakce je tedy [8]:



Později nahradil Thomas Edison kadmium železem (NiFe). Nízká měrná hustota energie, nízký výkon při nízké teplotě a vysoké samovybíjení omezilo úspěch nikl-železné baterie. Ekologičtější alternativou k NiCd je nikl-metal hydridová baterie (NiMH), kde záporná elektroda z kadmia byla nahrazena slitinou kovů pohlcující vodík. Během vybíjení dochází ke změně NiO(OH) na Ni(OH)₂ a k uvolňování vodíku vázaného na slitinu kovů, souhrnná článková reakce [8]:



NiMH se stala dominantní přenosnou dobíjecí baterií na trhu. Nevýhodou NiMH a NiCd baterií je i tzv. paměťový efekt po předchozím neúplném vybití, kdy se baterie v následujícím cyklu opět vybije pouze do úrovně, kde začalo její nabíjení v předchozím cyklu a předčasně tak dojde k poklesu napětí. Další nevýhodou je i poměrně velké samovybíjení článku 15-25 % za měsíc. V posledních letech je NiMH nahrazována novější lithium-iontovou baterií. [5, 7, 8]

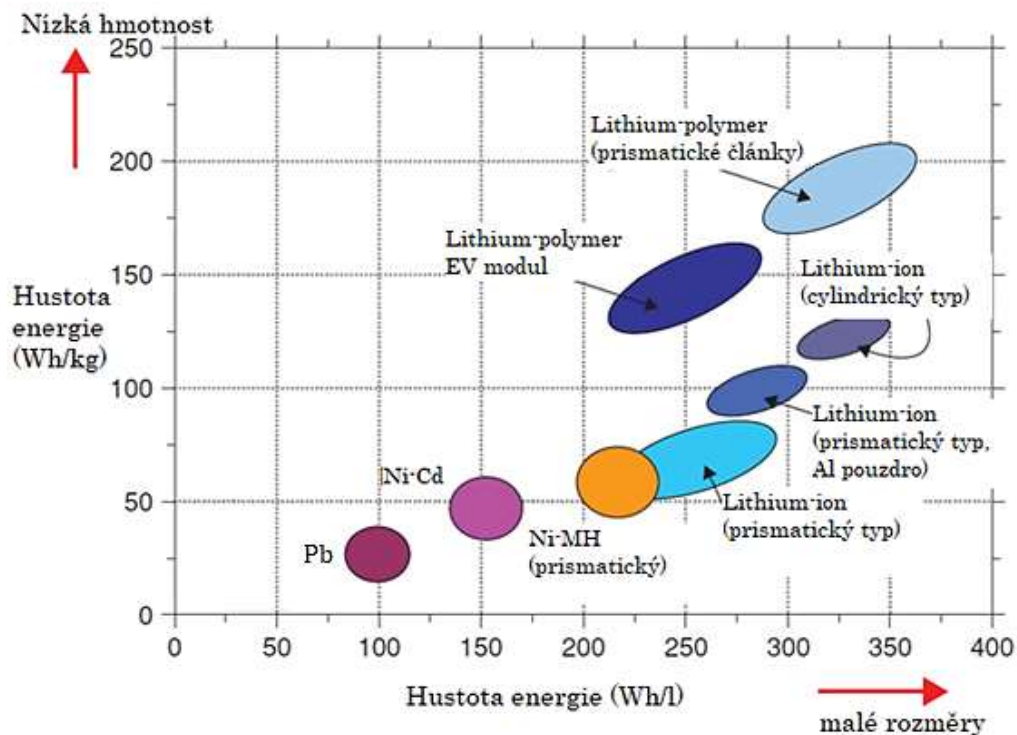
2 Akumulátory na bázi lithium-ion

V 70. letech 20. století začala produkce primárních článků na bázi kovového lithia. Tyto články používaly lithium jako materiál anody a TiS_2 (sulfid titaničitý) jako materiál pro katodu. Hlavním problémem těchto baterií byla vysoká reaktivita kovového lithia s organickým elektrolytem, růst nerovnoměrné SEI vrstvy a následná tvorba dendritů na povrchu anody, které nakonec způsobily zkrat článku. [8, 9]

V 80. letech začal výzkum a vývoj nových materiálů pro katody a o 10 let později v roce 1991 představila firma Sony první sekundární akumulátor pro komerční využití. Definováním vhodných elektrodových materiálů, například grafitu jako anodového materiálu a oxidu kobaltito-lithného zkr. LCO (LiCoO_2) jako katodového, se započal rozmach li-ion baterií v oblasti přenosné elektroniky a jiných aplikací trvajících dodnes. [8] [9]

Největším nedostatkem konvenčních baterií pro přenosné aplikace byla jejich nízká specifická hustota energie, jak gravimetrická (jednotka Wh/kg), tak i objemová (Wh/l) a s tím související nízká hodnota specifické kapacity (mAh/g). Obrázek 2.1 znázorňuje vztah mezi těmito veličinami pro různé typy akumulátorů, nízká energetická hustota je patrná především u nikl-kadmiových a olověných akumulátorů. Zároveň byly příliš těžké a velké, aby uspokojily vyvíjející se a stále více se zmenšující nové technologie pro přenosná zařízení. [9]

Ideální baterie by měla být co nejlehčí (vysoká hustota gravimetrické energie) a co nejmenší (vysoká objemová hustota energie), tj. měla by ležet v pravém horním rohu diagramu na obr. 2.1. Vzhledem k jejich vysoké energetické hustotě jsou lithiové akumulátory dnes dominantním zdrojem energie na trhu pro přenosnou elektroniku a jsou považovány za nejslibnější systém napájení udržitelné elektrické silniční dopravy. [9]



Obr. 2.1: Porovnání různých typů baterií z hlediska jejich gravimetrické (Wh/kg) a objemové (Wh/l) hustoty energie [9]

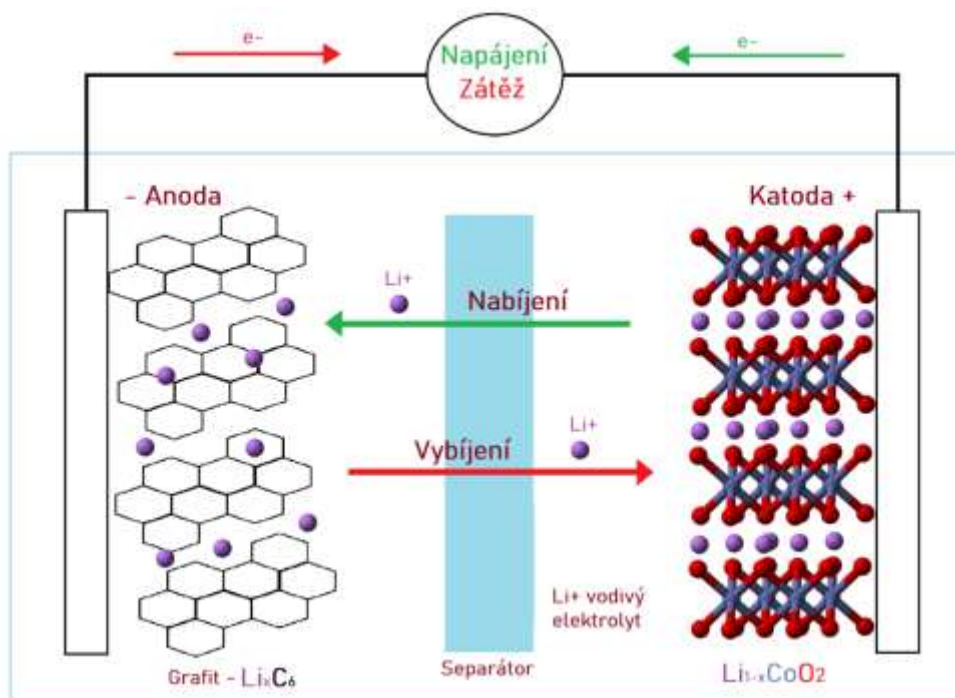
2.1 Princip funkce li-ion článku

Li-ion článek je v základu tvořen dvěma elektrodami, iontově vodivým elektrolytem a separátorem. Ve své nejběžnější konfiguraci používá grafit jako aktivní materiál pro zápornou elektrodu, pro kladnou elektrodu některý z fosfátů nebo oxidů přechodových kovů (LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$). Aktivní materiál elektrod je nanesen na kolektorech, těmi jsou měděná folie pro zápornou a hliníková folie pro kladnou elektrodu. [8, 10]

Separátor je zpravidla vyroben z polypropylenu nebo polyethylenu a je naplněn kapalným elektrolytem s rozpuštěnou lithnou solí (např. lithium hexafluorofosfát (LiPF_6) v organickém uhlíčitanovém rozpouštědle, např. ethylen, propylen, dimethylkarbonáty v různém poměru). Separátor zabraňuje elektrickému kontaktu mezi elektrodami a současně umožňuje difuzi lithných iontů. [8, 10]

I když je záporná elektroda v zásadě anodou během vybíjení a katodou během nabíjení, je proces vybíjení považován za nominální definující proces, tudíž se v souvislosti s akumulátory záporná elektroda běžně označuje jako anoda a kladná elektroda jako katoda. Spíše než na typické redoxní reakci galvanického článku, závisí efektivita lithium-iontového článku na mechanismu „interkalace“, neboli ukládání lithných iontů (Li^+) do krystalické mřížky hostitelské elektrody bez změny její struktury. Během tohoto procesu lithné ionty opakovaně zaujímají a opouštějí pozice mezi vrstvami

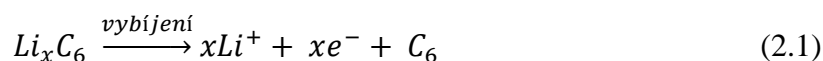
záporné a kladné elektrody, v závislosti na tom, jestli je článek nabíjen nebo vybíjen (tzv. efekt „houpacího křesla“). Tento proces při nabíjení a vybíjení článku je znázorněn na obr. 2.2. [4]



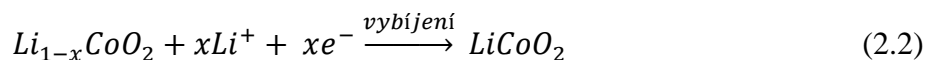
Obr. 2.2: Děje probíhající v Li-ion článku, základní princip [5]

Vybíjení:

Na záporné elektrodě (anoda) dochází během vybíjení k oxidační (anodické) reakci, resp. k uvolnění elektronů a lithných iontů z grafitové struktury [5]:

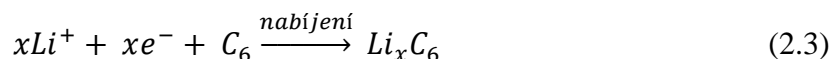


Na kladné elektrodě (katoda) dochází během vybíjení k redukci, resp. k příjmu lithných iontů a elektronů [5]:

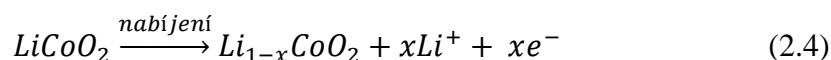


Nabíjení:

Během nabíjení na záporné elektrodě nastane redukce (katodická reakce), resp. lithné ionty z kladné elektrody jsou interkalovány do grafitové struktury [5]:



Na kladné elektrodě dochází k oxidační reakci, resp. k uvolnění elektronů a lithných iontů ze struktury [5]:



Kde x nabývá hodnot $< 0; 1 >$. Pro kompenzaci přenosu iontových nábojů se mezi oběma elektrodami také vyměňují elektrony, které proudí vnějším obvodem. [5]

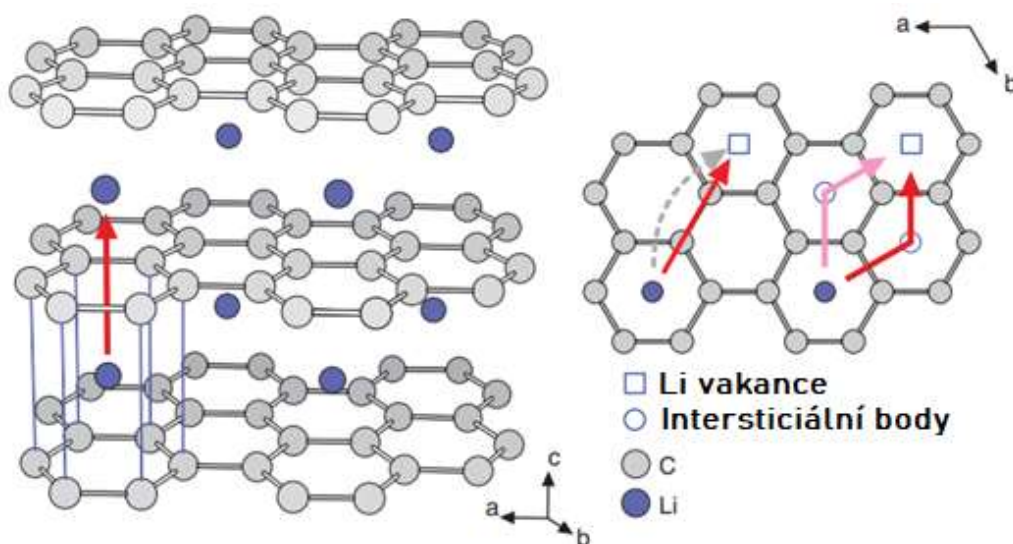
2.2 Materiály pro zápornou elektrodu

Vrstvená struktura grafitu umožňuje interkalaci jednoho atomu lithia mezi šesti atomy uhlíku (LiC_6), ekvivalentní reverzibilní specifická kapacita je 372 mAh/g. Bylo vynalezeno velké množství materiálů pro zvýšení specifické kapacity anod, např. grafen (960 mAh/g), porézní uhlík (800–1100 mAh/g), křemík (4200 mAh/g), germanium (1600 mAh/g). Tyto materiály se však stále potýkají s problémy (vysoká objemová expanze, špatný transport elektronů, ztráta kapacity, nízká coulombická účinnost), které musí být překonány, než bude možné jejich komerční využití. Řešením do budoucna by mohla být i nanostruktura výše uvedených materiálů. [10]

2.2.1 Grafit

Grafit je jedna z krystalických forem uhlíku, je stále jedním z nejpoužívanějších anodových materiálů. Z hlediska ekonomičnosti a náročnosti výroby syntetického grafitu se používá jeho přírodní forma (vločkový, žilní nebo amorfni grafit), která se k dosažení požadovaných vlastností ještě dále zpracovává (rafinace, purifikace). [13]

LiC_6 je látka zlatavé barvy, která se skládá z jednotlivých uhlíkových vrstev a atomů lithia. Jeden atom Li leží ve středu pod a nad každým třetím hexagonem tvořeným atomy uhlíku (viz obrázek 2.3). Sekvence uložení vrstev na obrázku 2.3 vlevo je $A\alpha A\alpha A$, kde „A“ označuje uhlíkovou základní rovinu (vrstvu) a „ α “ představuje interkalátovou vrstvu. Mohou být i jiné konfigurace uhlíkových vrstev, např. ABAB, ACBA, v závislosti na posunu jednotlivých vrstev vůči sobě. Modré koule na obrázku 3.3 znázorňují ionty lithia, které se nacházejí mezi vrstvami uhlíku. Šipky představují různé difúzní cesty Li (vakance a intersticiální body). [12]

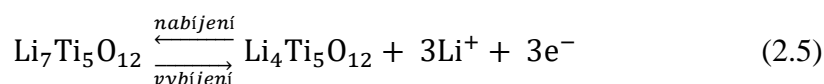


Obr. 2.3: Vrstvená krystalová struktura grafitové interkalační sloučeniny LiC_6 [12]

2.2.2 Oxidy na bázi titanu

Oxidy na bázi titanu, přesněji lithium-titanát (zkr. LTO), umožňují navrhování akumulátorů s malými bezpečnostními omezeními, dlouhodobou stabilitou a schopností udržet kapacitu i při zatěžování vysokými proudy bez zahřívání nebo rozpadu materiálu záporné elektrody. Dalšími výhodami jsou nízká změna objemu aktivního materiálu při nabíjení a vybíjení (2–3 % oproti 20 % u grafitu) a vysoká životnost při cyklování. Nevýhodou je nízká teoretická kapacita 175 mAh/g, která je přibližně 2x menší než teoretická kapacita grafitu, s tím související i vyšší náklady na jednotku kapacity než u grafitu. Z těchto důvodů je tržní podíl akumulátorů s LTO elektrodou celosvětově asi 3 %, zbytek trhu tvoří elektrody uhlíkové. [13]

Lithium-titanát je sloučenina oxidu lithného a oxidu titaničitého, nemá vrstvenou strukturu jako grafit, ale strukturu typu spinel. Interkalační proces probíhající na záporné elektrodě při nabíjení a vybíjení je popsán rovnicí níže [13]:



2.3 Materiály pro kladnou elektrodu

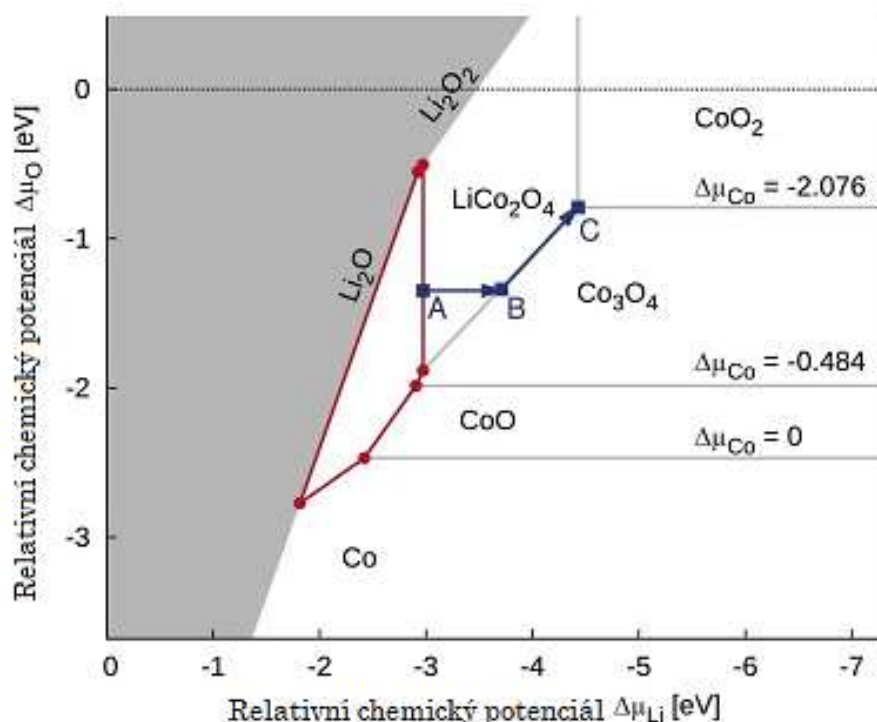
Jak již bylo zmíněno, mezi nejvýznamnější katodové materiály patří historicky především oxidy kovů - LiCoO_2 , LiMn_2O_4 a lithium-fosfát LiFePO_4 . Pokročilé katodové materiály byly odvozeny nahrazením kobaltu alespoň z části jinými přechodnými kovy nebo hliníkem, jde především o $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ označovan jako NMC a $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$ nebo také NCA. Tyto materiály jsou nadřazené LiCoO_2 alespoň v některých aspektech, především v bezpečnosti, ale také z pohledu nákladů a velikosti měrné hustoty energie. [11]

2.3.1 Lithium-kobalt-oxid

Oxid kobaltito-lithný LiCoO_2 (zkr. LCO) je sloučenina s vrstvenou strukturou, která se vyznačuje vysokou hodnotou měrné hustoty energie. Na druhou stranu také vnitřní a termodynamickou nestabilitou, která v kombinaci s hořlavými elektrolyty může vést při přehřátí k uvolňování kyslíku a k exotermální reakci, známé jako „tepelný únik“, který může vést ke vznícení nebo až explozi akumulátoru. [11]

Z vlastností vrstvené struktury tohoto materiálu také vyplývá, že při nižším jak 50% obsahu lithia se vrstvená struktura začne hroutit, následována ztrátou stability a kapacity. K tomuto jevu většinou dochází u přebíjení akumulátoru, proto je napěťová limitace zvolena na 4,2 V. Při této hodnotě je obsah lithia 0,5 Li/Co. LiCoO_2 je i přesto dostatečně metastabilní, aby se stal nejčastěji používaným katodovým materiálem. [8, 11]

Na obr. 2.4 je znázorněn rozsah stability LiCoO_2 v relativním chemickém potenciálovém prostoru (na ose x je relativní chemický potenciál lithia, a na ose y kyslíku). Z obrázku je patrné, že materiál má velmi úzký rozsah stability označený červeným mnohoúhelníkem. Jakmile např. relativní chemický potenciál lithia překročí hodnotu -3 eV (tj. Nad +3 eV vzhledem ke kovovému Li), LiCoO_2 se rozloží (degraduje) za vzniku kyslíku na další oxidy bohaté na kobalt, jsou to především LiCo_2O_4 , Co_3O_4 a CoO . Modré šipky na obrázku znázorňují deinterkalační cesty iontů lithia. [11]



Obr. 2.4: Fázový diagram stability pro systém Li-Co-O [11]

2.3.2 Lithium-mangan-oxid

LiMn_2O_4 (zkr. LMO) vytváří trojrozměrnou strukturu manganu typu spinel, která zlepšuje interkalační proces iontů do elektrody, což vede k nižšímu vnitřnímu odporu, který umožňuje rychlé nabíjení a vybíjení při vysokých proudech. Další výhodou je vysoká teplotní stabilita a bezpečnost. Nevýhodou je nižší životnost a asi o třetinu nižší kapacita než u LCO. [14]

2.3.3 Lithium-železo-fosfát

Fosforečnan železnato-lithný LiFePO_4 (zkr. LFP) je dlouhodobě považován za jeden z nejstabilnějších katodových materiálů. Vytváří trojrozměrnou strukturu typu olivín založenou na tetraedru PO_4 a oktaedru FeO_6 . Tento materiál má vysokou teplotní stabilitu a dosahuje tisíce cyklů bez poklesu kapacity. Jeho nevýhodou je nižší energetická hustota a nízká elektronová vodivost (nižší difuze lithných iontů). [14]

2.3.4 Lithium-(nikl-kobalt-mangan)-oxid

Vrstevnatý oxid $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ (zkr. NMC) kombinuje výhody niklu a manganu. Nikl je známý pro svou vysokou hodnotou měrné hustoty energie, ale horší stabilitu; mangan pro dosažení nízkého vnitřního odporu. Oproti LCO mají články vyšší energetickou hustotu, lepší teplotní stabilitu a dosahují delší životnosti. Teoretická kapacita tohoto materiálu je 280 mAh/g. Při přebíjení akumulátoru dochází podobně jako u LCO k uvolňování kyslíku ze struktury a k degradaci elektrody. [8, 14]

Díky velkým možnostem kombinací všech tří složek v různém poměru nikl-kobalt-mangan (typicky 1:1:1, ale i 5:3:2) bylo možné vyhovět široké škále aplikací pro automobilové systémy a systémy skladování energie, které vyžadují časté cyklování. Z těchto důvodů se stávají sloučeniny NMC dominantním katodovým systémem na trhu. [14]

2.3.5 Lithium-(nikl-kobalt-hliník)-oxid

$\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$ (zkr. NCA) poskytuje podobně dobré vlastnosti jako NMC, především vysokou energetickou hustotu, nevýhodou je však horší bezpečnost a vyšší náklady. [14]

Následující tabulka porovnává typické hodnoty článků vyrobených z popisovaných katodových materiálů.

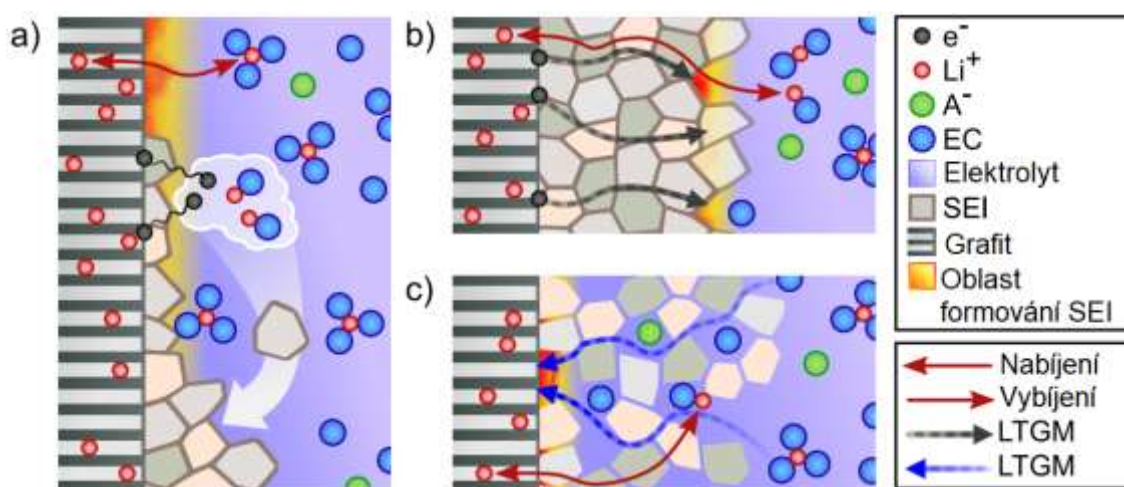
Tabulka 2.1: Porovnání jednotlivých katodových materiálů [14]

Materiál	Jmenovité napětí	Energetická hustota [Wh/kg]	Nabíjení	Vybíjení	Počet cyklů	Teplotní stabilita
LCO	3,6 V	150–200 (240)	0,7 – 1 C, do 4,2 V	1 C, do 2,5 V	500–1000	150 °C
LMO	3,7 - 3,8 V	100–150	0,7 – 1 C, max 3 C, do 4,2 V	1 C, max 10 C, 30 C (5 s), 2,5 V	300–700	250 °C
NMC	3,6 - 3,7 V	150–220	0,7 – 1 C, do 4,2 V	1 C, 2 C, 2,5 V	1000–2000	210 °C
LFP	3,2 - 3,3 V	90–120	1 C, do 3,65 V	1 C, 25 C, 40 A (po 2 s), 2,5 V	> 2000	270 °C
NCA	3,6 V	200–260	0,7 C do 4,2 V	1 C, 3 V	500	150 °C

2.4 Vrstvy na rozhraní fází elektroda – elektrolyt

Během prvních nabíjecích cyklů se na rozhraní záporné elektrody a elektrolytu vytváří pasivační vrstva tenká 10 až 50 nm, která v ideálním případě chrání materiál anody před korozí a je propustná pro ionty lithia, nepropustná pro elektrony. Tato pevná elektrolytická mezifáze je v anglické literatuře nazývána jako „solid electrolyte interphase“ zkráceně SEI a je způsobena redukčním rozkladem elektrolytů doprovázeným nevratnou spotřebou lithných iontů při jejím formování. Aby k této ztrátě kapacity na počátku cyklování nedocházelo, jsou elektrolyty při výrobě obohacovány příměsemi bohatými na ionty lithia, které pak reagují s elektrolytem za vzniku vrstvy SEI. [13, 16]

Obrázek 2.5 znázorňuje zjednodušeně formování SEI vrstvy, část a) znázorňuje formování vrstvy na počátku cyklování u nové baterie, kdy spolu reagují rozpouštědlo, lithné ionty a elektrony za vzniku pevné SEI fáze. Konvenční elektrolyty obsahují směs ethylenkarbonátu (EC) a lineárních uhličitánů, např. dimethylkarbonátu (DMC), EC má vyšší redukční potenciál než DMC, a proto je redukován přednostně. Část b) a c) znázorňuje dva možné scénáře formování SEI vrstvy v dlouhodobém měřítku (LTGM), u b) je to způsobeno mechanismem přenosu záporného náboje na rozhraní SEI/elektrolyt, u c) je to způsobeno difúzí elektrolytu na rozhraní elektroda/SEI. [16]



Obr. 2.5: Formování vrstvy na rozhraní grafitové elektrody a elektrolytu [16]

2.5 Nežádoucí jevy v systémech li-ion akumulátorů

Jakýkoli akumulátorový systém, zejména lithium-iontový, je citlivý na tepelné a elektrochemické namáhání. Elektrochemicky se akumulátor namáhá neustálým cyklováním, které zahrnuje konstantní interkalaci a deinterkalaci do struktury elektrodoových materiálů, které jsou již tak termodynamicky nestabilní. [9]

Degradace elektrodoových materiálů

Degradace elektrodoových materiálů je charakterizována hlavně nevratnou ztrátou kapacity a poklesem napětí, tj. zvýšením impedance (vnitřního odporu) článku. Degradace elektrod je spojena se změnami kinetických a termodynamických vlastností použitých materiálů a jejich rozhraní, v důsledku tvorby/rozpadu vrstev na rozhraní elektroda-elektrolyt. Je způsobena cyklováním během provozu akumulátoru, zatěžováním vysokými teplotami, i jevy stárnutí vyskytujícími se v klidových podmínkách. [11]

Degradace katody zahrnuje její strukturální změny během cyklování, tvorbu povrchového filmu a jeho následnou modifikaci na elektrodě. Pro anodu je hlavním mechanismem degradace tvorba a růst vrstvy SEI v důsledku rozkladu elektrolytu a procesu vzájemné interkalace. [19]

Přebíjení akumulátoru

Kinetická stabilita elektrod je obvykle dosahována pasivačními vrstvami na obou elektrodách (SEI a SPI). Přesto při přebíjení akumulátoru jsou lithné ionty neustále náhodně odebírány z katody a přitahovány k povrchu anody, do kterého již nemohou být interkalovány. Chemické a elektrochemické reakce, které následují, mohou vést k nevratné degradaci článku. Jak již bylo zmíněno v kap. 2.3.1, přebíjením akumulátoru se tvoří a uvolňuje kyslík z katody, stoupá teplota a tlak článku, což může vést až k samovolnému tepelnému úniku, vzplanutí nebo explozi akumulátoru. [9]

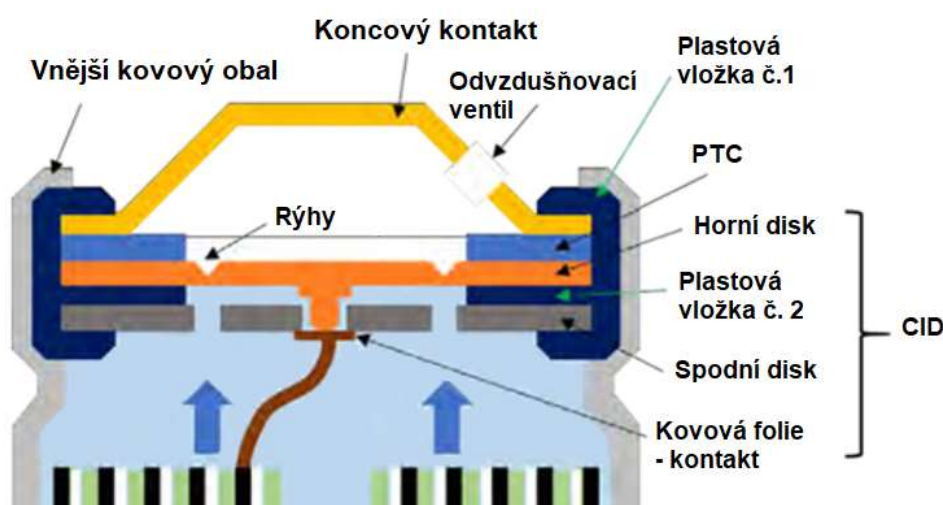
Dalším problémem, který způsobuje degradaci elektrod je i podvybíjení akumulátoru pod hodnotu 2 V. [9]

2.6 Bezpečnostní prvky v li-ion akumulátorech

Z výše uvedených a dalších důvodů vznikly dnes již povinné (dle normy IEC 62133) metody ochrany akumulátorů pomocí externích obvodů nebo integrovaných bezpečnostních prvků, které však mírně zvyšují vnitřní odpor článku a tím snižují celkovou měrnou hustotu energie článku. Obrázek 2.6 znázorňuje horní část akumulátoru typu 18650 s integrovanými bezpečnostními prvky. [9]

Integrované bezpečnostní prvky [15]:

- Vestavěný PTC termistor s kladným teplotním koeficientem – zahřátím jeho elektrický odpor roste, plní funkci proudové pojistky.
- CID (obvodové přerušovací zařízení) – trvale odpojí el. obvod, při tlaku v buňce cca 1 000 kPa se horní destička (oranžová na obr. 2.6) rozlomí a přeruší tak kontakt s kovovou folií a zároveň umožní i odvod plynu.
- Bezpečnostní ventil – uvolňuje plyny při nadměrném nárůstu tlaku 3000 kPa.
- Separátor – inhibuje tok iontů tavením při překročení určitého prahu teploty. Póry separátoru z polyethylenu (PE) se taví, když jádro dosáhne teploty 130 °C.



Obr. 2.6: Typický bezpečnostní integrovaný mechanismus akumulátorů typu 18650 [15]

Úkolem externích bezpečnostních obvodů je sledování teploty, vnějšího napětí a proudu při nabíjení a vybíjení a odpojení akumulátoru při vyšších nebo nižších než povolených hodnotách (max 4,3 V, min 2,2 V). Mezi hlavní výhody patří široká univerzálnost obvodů díky rychlému a snadnému elektronickému nastavení příslušných hodnot napětí a proudu nezávisle na chemickém složení. [9, 15]

2.7 Vliv vysokých a nízkých teplot na vlastnosti li-ion akumulátorů

Je známo, že teplota má významný dopad na výkon, bezpečnost a životnost lithium-iontových akumulátorů. Lithium-iontové akumulátory zpravidla pracují nejlépe při pokojové teplotě. Udávaný pracovní rozsah výrobci (po vybíjení) se však pohybuje mezi $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pro nabíjení se udává rozmezí od $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nízká i vysoká teplota mimo povolený teplotní rozsah může vést ke snížení výkonu a nevratným škodám na akumulátoru. Ideální pracovní oblast z hlediska životnosti akumulátoru je od $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, vyšší hodnoty při nabíjení sice zvyšují kapacitu, ale výrazně zkracují životnost akumulátoru. [17, 18]

2.7.1 Vliv nízkých teplot

Nízké provozní teploty pod $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ovlivňují lithium-iontové akumulátory tak, že může dojít až k selhání výkonu akumulátoru. Snížení výkonu lze připisovat několika různým zdrojům [17, 18, 19]:

- Se snížením teploty se zvýší viskozita elektrolytu, což sníží iontovou vodivost.
- Vnitřní odpor se s nízkou teplotou zvýší a sníží se tak kapacita akumulátoru.
- Zvýšení odporu vede k nízkým rychlostem přenosu náboje. Odpor přenosu náboje je při $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ asi 3x vyšší než při pokojové teplotě.
- Probíhá pomalý rozptyl (difúze) lithných iontů uvnitř elektrod.
- Vznikne pokovení kovovým lithiem na anodě. Nízká teplota spustí polarizaci anody a vede k přiblížení potenciálu grafitových anod k anodám lithného kovu, což během procesu nabíjení zpomalí interkalaci lithných iontů do anody. Agregované lithné ionty se tak ukládají na povrchu anody, což způsobuje další snížení kapacity baterie. Tvoří se dendrity kovového lithia, které prorůstají separátorem a mohou vést až k vnitřnímu zkratu elektrod.

Nabíjení při nízkých teplotách ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nižší) je možné pouze při použití velmi nízkých proudů kolem $0,02\text{ C}$ s dobou nabíjení přes 50 hodin. Změnou materiálu elektrod s nízkou aktivační energií a také změnou elektrolytu nebo přidáním aditiv lze získat akumulátory, které jsou schopné při $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ normálně pracovat s mírnou ztrátou kapacity a výkonu. [17, 18, 19]

2.7.2 Vliv vysokých teplot

Popis účinků vysokých teplot na vlastnosti lithium-iontových akumulátorů je složitější, protože během provozu se uvnitř článku generuje teplo spojené s probíhajícími chemickými reakcemi a přenosem náboje při nabíjení a vybíjení akumulátoru. Teplo se uvnitř článku generuje buď vratnými nebo nevratnými procesy. Teplo generované v reverzibilním procesu, také známé jako entropické teplo, pochází z vratné změny entropie během elektrochemických reakcí. [19]

Mezi nevratné procesy, které vytváří teplo, patří [19]:

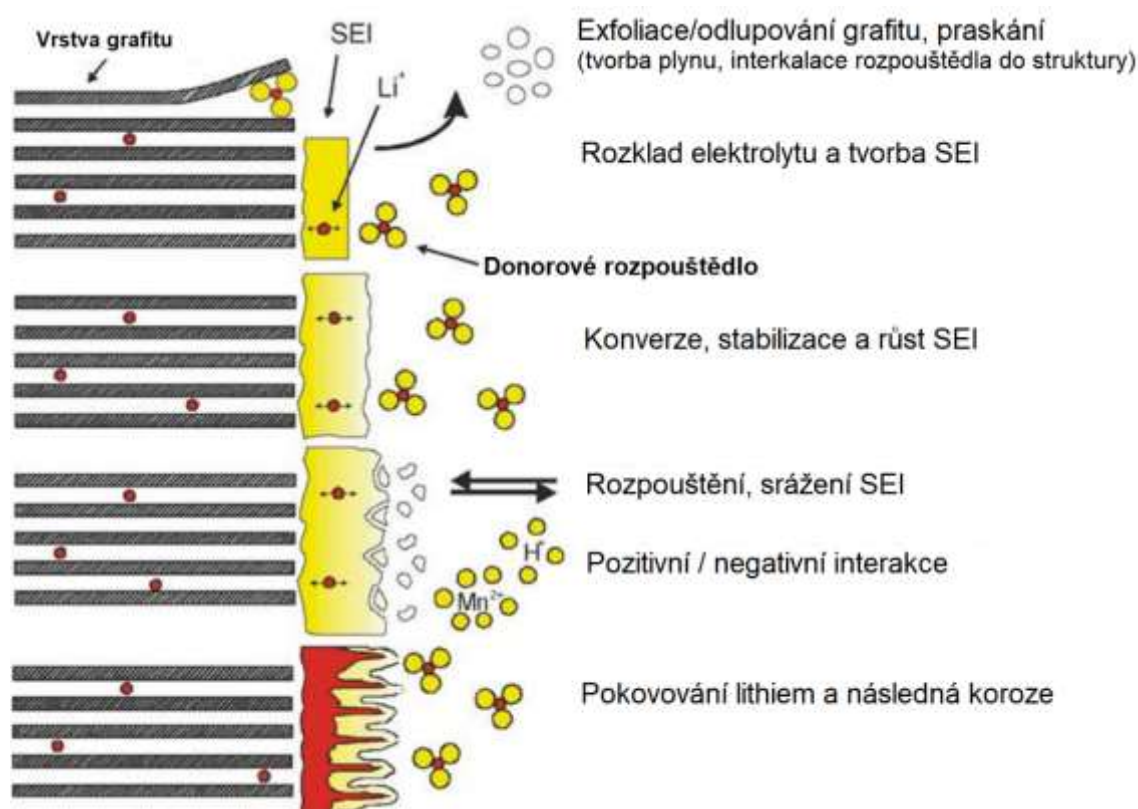
- Polarizace je výsledkem nadměrného potenciálu mezi provozním potenciálem a potenciálem otevřeného obvodu baterií. Vede to ke zvýšení odporu přenosu náboje na rozhraní elektroda-elektrolyt nebo na rozhraní fáze pevného elektrolytu (SEI). Když lithiové ionty překonají takový odpor na rozhraní kvůli jejich interkalaci/deinterkalaci, vzniká teplo.
- Ohmický proces zahřívání probíhá jak v elektrodě, tak v elektrolytu. Je to kvůli odporu elektrod a elektrolytů, který brání transportu nábojů.
- Když jsou akumulátory v provozu, buď při nabíjení nebo vybíjení, stává se distribuce iontů nehomogenní, což může vést ke smíchání iontů a tvorbě tepla během míchání.
- Další formou nevratného procesu, který vytváří teplo, je změna entalpie v důsledku fázové změny v katodách, která je primárně způsobena difúzí lithiových iontů.

Zvýšení provozní teploty nad optimální rozsah urychlí proces stárnutí a vede k degradaci použitých materiálů v akumulátoru v různé míře. Degradace katody urychlená zvýšenou teplotou může být v zásadě způsobena dvěma mechanismy. Jedním je vytvoření povrchového filmu a jeho následná modifikace na elektrodě a druhým je strukturální/fázová změna elektrody. Oba mechanismy vedou k poklesu rychlosti přenosu náboje s cyklováním a mají za následek zvýšení impedance elektrody. [19]

Degradace anody urychlená zvýšenou teplotou se vyskytuje hlavně v důsledku tvorby SEI a jejího růstu na povrchu elektrody s cyklováním. Protože tato vrstva není pro lithné ionty zcela propustná, množství Li-iontů, které lze z této elektrody poskytnout, se snižuje s neustálým růstem SEI vrstvy. Růst vrstvy také vede ke snížení rychlosti přenosu náboje a ke zvýšení impedance elektrody. Dalším možným mechanismem pro stárnutí grafitové elektrody je to, že rozpouštědlo se může interkalovat do uhlíku, což způsobuje odlupování uhlíku a následnou expanzi uhlíkových částic (obr. 2.7). To vede ke ztrátě aktivního materiálu a přispěje také k nevratné ztrátě kapacity. Oba mechanismy způsobí větší degradaci při vyšších provozních teplotách. [19]

Jak již bylo zmíněno, rychlost degradace elektrod se zvyšuje s teplotou. Je doprovázena nárůstem vnitřního odporu, způsobeným rostoucí rychlostí tvorby SEI. Ztráta kapacity je připisována rostoucí vrstvě SEI. Po desítkách cyklů při vysokých teplotách přispěje ke zvýšení impedance také rozklad pojiva, oxidace vodivého činidla a koroze sběrače proudu, což způsobí modifikaci SEI vrstvy a další velké zvýšení odporu. [19]

Na obr. 2.7 jsou znázorněny postupně různé degradační mechanismy struktury anody, resp. SEI vrstvy. K tvorbě primárně dochází při objemové expanzi při praskání vrstev grafitu za současné interkalace rozpouštědla do grafitové struktury. Rozpouštědlo je elektrochemicky redukováno při tvorbě stabilní SEI vrstvy. Při použití např. NMC jako katodového materiálu mohou přechodné kovy z katody (zejména Mn^{2+}) způsobit při interakci s vrstvou její značné poškození (praskání, rozklad) a velkou ztrátu kapacity. Při tomto rozkladu pronikají rozpouštědla k povrchu grafitu a kovové ionty z katody interkalují do struktury a blokují aktivní místa. Na konec dochází k pokovování a tvorbě Li dendritů. Příliš velký růst dendritů může způsobit proražení separátoru a zkrat v akumulátoru. [20]



Obr. 2.7: Schéma tvorby a degradace SEI na grafitových anodách [20]

Při zvyšování teploty se zvyšuje difuzivita aktivních Li^+ iontů v elektrolytu a zvyšuje se také koncentrace iontů protékajících elektrolytem. To má za následek zvýšení kapacity v důsledku zrychlených elektrochemických oxidačně-redukčních reakcí. Odpor elektrolytu se sníží, ale jeho rozklad se zvyšující se teplotou roste. [19]

Zvýšená teplota nepříznivě ovlivňuje [19]:

- maximální kapacitu ukládání náboje,
- účinnost katody při ukládání lithných iontů,
- konstantní rychlost přenosu náboje,
- účinnost anody při poskytování uložených Li-iontů,
- celkový odpor elektrod a elektrolytu,
- nevratnou ztrátu kapacity.

3 Experimentální část

V praktické části byly použity průmyslové li-ion akumulátory od firem Panasonic, Sony a Samsung bez bezpečnostního obvodu v následujícím rozložení.

Tabulka 3.1a: Akumulátory použité pro měření a typické hodnoty dané výrobcem

Název / typ						
	Sony US 18650 VTC5	Samsung INR 18650-29E	Panasonic NCR 18650PF	Sony US 18650 VTC6	Panasonic NCR 18650B	Panasonic NCR 18650GA
Jmenovité napětí: U [V]						
U [V]	3,6	3,65	3,6	3,6	3,6	3,6
Kapacita: Jmenovitá C_{JM} [mAh], Minimální C_{MIN} [mAh], při $t = 25$ °C						
C_{JM}	2600	2900	2900	3120	3350	3450
C_{MIN}	2500	2750	2750	3000	3250	3350
Nabíjení: CC-CV, limitní napětí $U_{MAX} = 4,2$ V, doporučený nabíjecí proud I [mA], předpokládaná délka nabíjení t [h], konečný nabíjecí proud I_{MIN} [mA]						
I [mA]	2500	1375	1375	3000	1625	1675
t [h]	2,5	3	4	2,5	4	4
I_{MIN} [mA]	-	58	100	-	65	67
Konečné vybíjecí napětí: U_{MIN} [V]						
U_{MIN} [V]	2	2,5	2,5	2	2,5	2,5
Maximální vybíjecí proud krátkodobý: I_{MAX} [A] a nepřetržitý I_{cont} [A] pro vybíjení						
I_{cont} [A]	20/30	2,75	5,8	15/30	4,88	10
I_{MAX} [A]	35	8,25	10	35	8,5	17,5
Teplotní rozsah pro: Nabíjení, Vybíjení, t [°C]						
t_{Nab} [°C]	0 ~ 60	0 ~ 45	0 ~ 45	0 ~ 60	0 ~ 45	10 ~ 45
t_{Vyb} [°C]	-20 ~ 60					

Pozn.: Konec nabíjení není v datasheetech definován. Z grafů v datasheetech lze u akumulátorů Panasonic NCR18650B/PF/GA odečíst hodnotu proudu I_{MIN} . U Samsung 29E je definované standardní nabíjení zakončeno proudem $0,02C = 58$ mA. U Sony VTC5 a VTC6 je definován konec nabíjení po 2,5 h. Nepřetržitý vybíjecí proud je u akumulátorů Sony definován jako 15 A, resp. 20 A bez bezpečnostního obvodu, který by baterii odpojíl při dosažení teploty 80 °C uvnitř baterie. S bezpečnostním odpojením lze dle výrobce baterie zatížit kontinuálně i proudem $I_{cont} = 30$ A.

Tabulka 3.1b: Akumulátory použité pro měření a typické hodnoty dané výrobcem

Název / typ						
	Sony US 18650 VTC5	Samsung INR 18650-29E	Panasonic NCR 18650PF	Sony US 18650 VTC6	Panasonic NCR 18650B	Panasonic NCR 18650GA
Materiál katody						
	NMC	NMC	NCA	NMC	NCA	NCA
Energetická hustota: Gravimetrická [Wh/kg], Volumetrická [Wh/l]						
Grav.	211	217	223	237	243	251
Vol.	534	602	591	631	676	726
Maximální hmotnost akumulátoru: m [g]						
m [g]	$44,3 \pm 1,5$	45	48	$46,6 \pm 1,5$	48,5	48
Vnitřní impedance článku: Z [mΩ], AC 1 kHz						
Z [mΩ]	13	≤ 35	-	8 ~ 18	-	-
Porovnání akumulátorů z hlediska kapacity C_{JM} a proudové zatížitelnosti						
C_{JM}	Nízká	Nízká	Nízká	Střední	Vysoká	Vysoká
Zatíž.	Vysoká	Nízká	Nízká	Vysoká	Nízká	Střední

Pozn.: Na konci tabulky je shrnutí/porovnání sady akumulátorů mezi sebou z hlediska velikosti kapacity (2600–2900 mAh = nízká, 3120 mAh = střední, 3350–3450 mAh = vysoká) a možnosti jejich proudové zatížitelnosti (2,7-5,8 A = nízká, 10 A = střední, 15-30 A = vysoká).

3.1 Příprava na měření a měřicí pracoviště

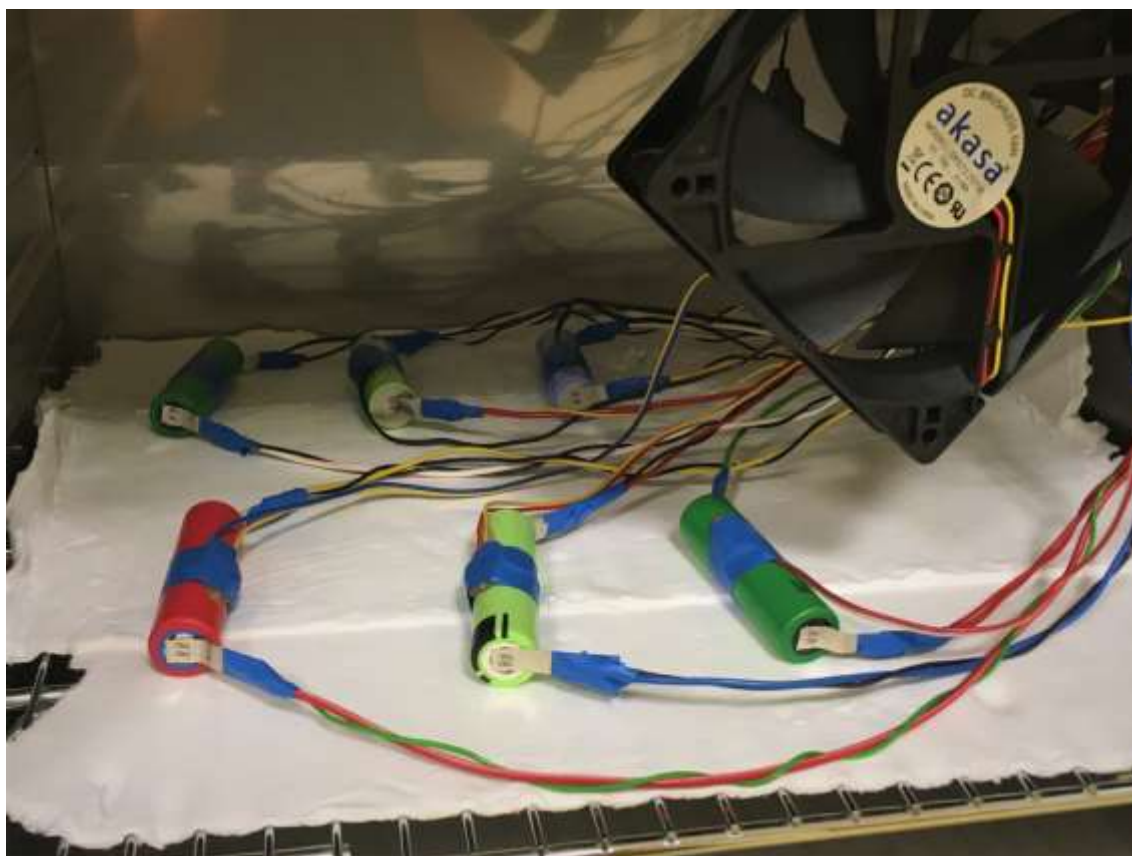
Veškerá měření probíhala v laboratoři specializované na měření různých typů elektrochemických zdrojů energie na Ústavu elektrotechnologie VUT FEKT v Brně.

K měření byly použity tyto přístroje: měřicí ústředna Agilent 34980A, dva zdroje Agilent N6700B, počítač Advantech 610H, monitor. Tyto přístroje byly umístěny v pojízdném racku spolu s propojovací svorkovnicí a dohromady tak tvoří automatizované pracoviště pro měření až 8 článků současně. Pracoviště se svorkovnicí je zachyceno na obr. 3.1.

Dále byla k měření použita teplotní komora Incucell 55 s přidaným ventilátorem k zajištění proudění vzduchu, do které byly akumulátory umístěny potom, co k jejich nabodovaným kontaktům byly připájeny vodiče a byly opatřeny odporovými snímači teploty typu pt100. Takto nachystaná sada šesti akumulátorů v komoře je vyobrazena na obr. 3.2. K měření byly použity celkem tři sady akumulátorů po šesti (jeden od každého typu), dohromady 18 akumulátorů.



Obr. 3.1: Články připojené čtyřvodičově ke svorkovnici propojené s měřicí ústřednou



Obr. 3.2: Článek uložený do klimatické komory

Po propojení sady akumulátorů se svorkovnicí byla nastavena a ustálena teplota v komoře pro první měření na 25 °C a následně byl spuštěn program Agilent VEE Pro. V programu byly nastaveny hodnoty nabíjecích a vybíjecích proudů na ½ jmenovité kapacity jednotlivých článků (0,5 C), byla nastavena limitní hodnota napětí 4,1 V při nabíjení a hodnota konečného napětí 2,2 V při vybíjení, toto nastavení je na snímku obrazovky na obr. 3.3.

Zapni program

Vypni program

Aktuální čas	Zacátek vybíjení c.1 (h)	Pracovní adresar	Četnost mezi měřeními (s)
15		C:\Měření\Odvodnění cyklů\	0 4 8 12 16 20
Aktuální čas (h)	Zacátek vybíjení c.2 (h)	Čas ukládání Excelu (h)	
15		10	
Počet cyklů form.	Délka pri form.(nab.) (h)	Délka pri form. (sta.) (h)	
10	1	0.5	

Dvoudenní cyklování		UPS	Nastavení nabíjení		Nastavení vybíjení		Nastavení měření				Měření na clanku		Výpočet na clanku		
Císlo el.	Funkce měření	Limitační napětí [V]	Nabíjecí proud [A]	Konec napětí [V]	Vybíjecí proud [A]	PSOC %	Zapni Excel	Poten. K	Tlak Z	Tlak At	Pr	Na muxu napětí [V]	Na zdroji proud [A]	SN,SV[%]	Kap[Ah]
1	802 01-Nab. (cykl s mer.)	4.1	1.7	2.2	1.7	0									
2	803 01-Nab. (cykl s mer.)	4.1	1.725	2.2	1.725	0									
3	804 01-Nab. (cykl s mer.)	4.1	1.45	2.2	1.45	0									
4	805 01-Nab. (cykl s mer.)	4.1	1.45	2.2	1.45	0									
5	806 01-Nab. (cykl s mer.)	4.1	1.3	2.2	1.3	0									
6	807 01-Nab. (cykl s mer.)	4.1	1.56	2.2	1.56	0									

Obr. 3.3: Snímek obrazovky z programu Agilent VEE Pro

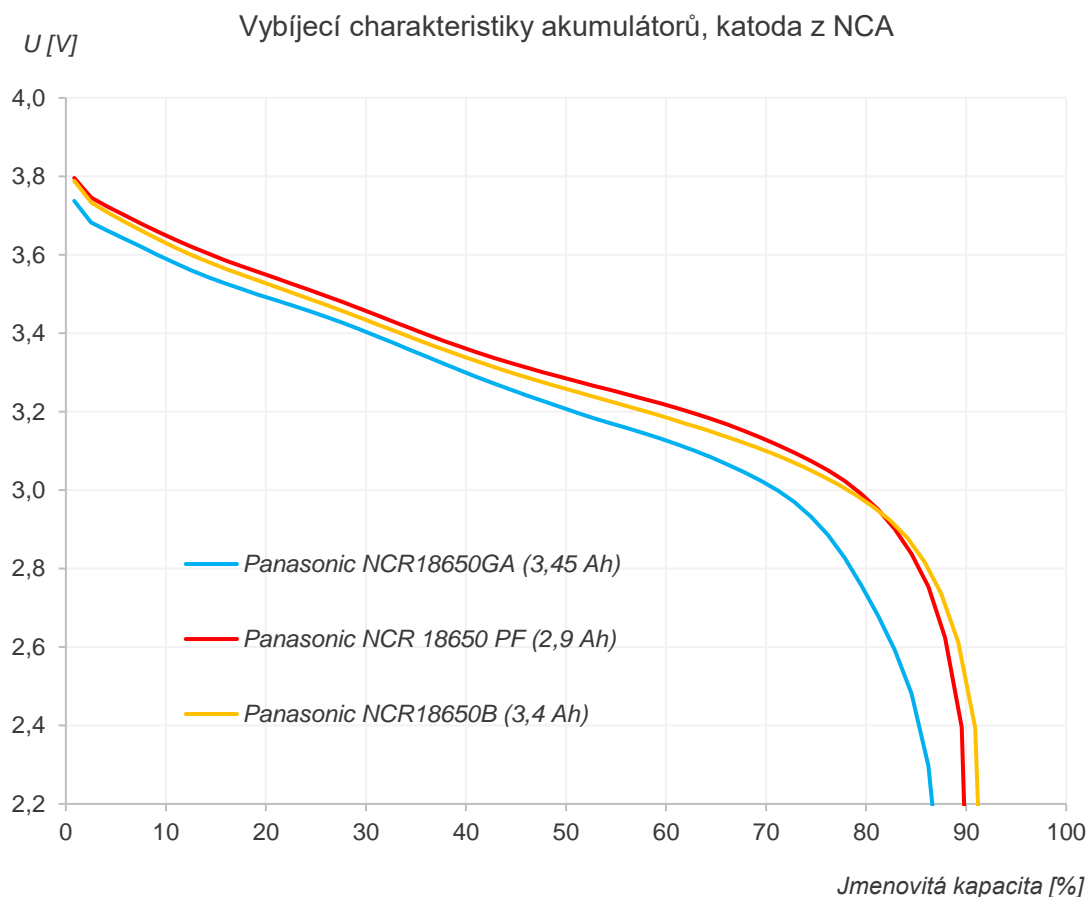
3.2 Režim pro zjišťování kapacity a napěťových charakteristik (referenční měření za pokojové teploty)

Rozpis měření:

- Vybíjet konstantním proudem 0,5 C do konečného napětí 2,2 V.
- Nabíjet konstantním proudem 0,5 C s napěťovou limitací 4,1 V a konečným proudem 50 mA.
- Vyhodnotit nabíjecí/vybíjecí charakteristiky (závislost napětí na odevzdaném/přijatém náboji), teplotu článků, kapacitu článku.
- Měřit vnitřní odpor pomocí EIS, nebo na 1 kHz.

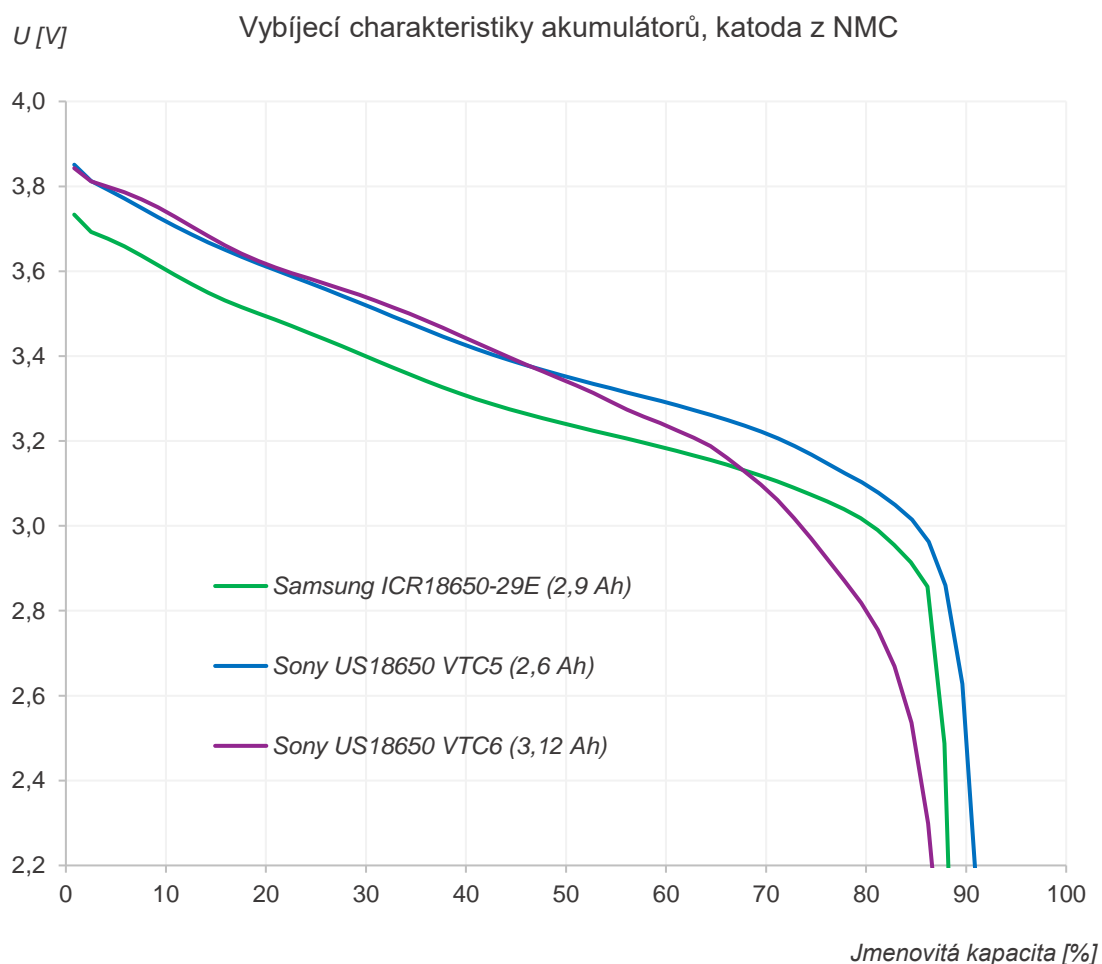
3.2.1 Vybíjecí charakteristiky akumulátorů v závislosti na odevzdaném náboji

Na Obrázcích 3.4 a 3.5 je vynesena referenční závislost vybíjecího napětí na odevzdaném náboji, vyjádřeném v procentech jmenovité kapacity, při konstantní teplotě okolí 25 °C. Tyto průběhy byly získány po prvním dobití akumulátorů z neurčitěho stavu nabití, jejich následném vybití a opětovném nabití, tedy ve druhém vybíjecím cyklu.



Obr. 3.4: Vybíjecí charakteristika akumulátorů s NCA katodou.

Charakteristiky se od sebe liší v důsledku rozdílných katodových materiálů a také rozdílnou proudovou zatížitelností. Velikost poklesu počátečního napětí odpovídá velikosti vnitřního odporu. Největší pokles počátečního napětí byl zaznamenán u akumulátoru Panasonic NCR18650B (Obr. 3.4), nejmenší pokles u Sony US18650VTC5 (Obr. 3.5).



Obr. 3.5: Vybíjecí charakteristika akumulátorů s NMC katodou

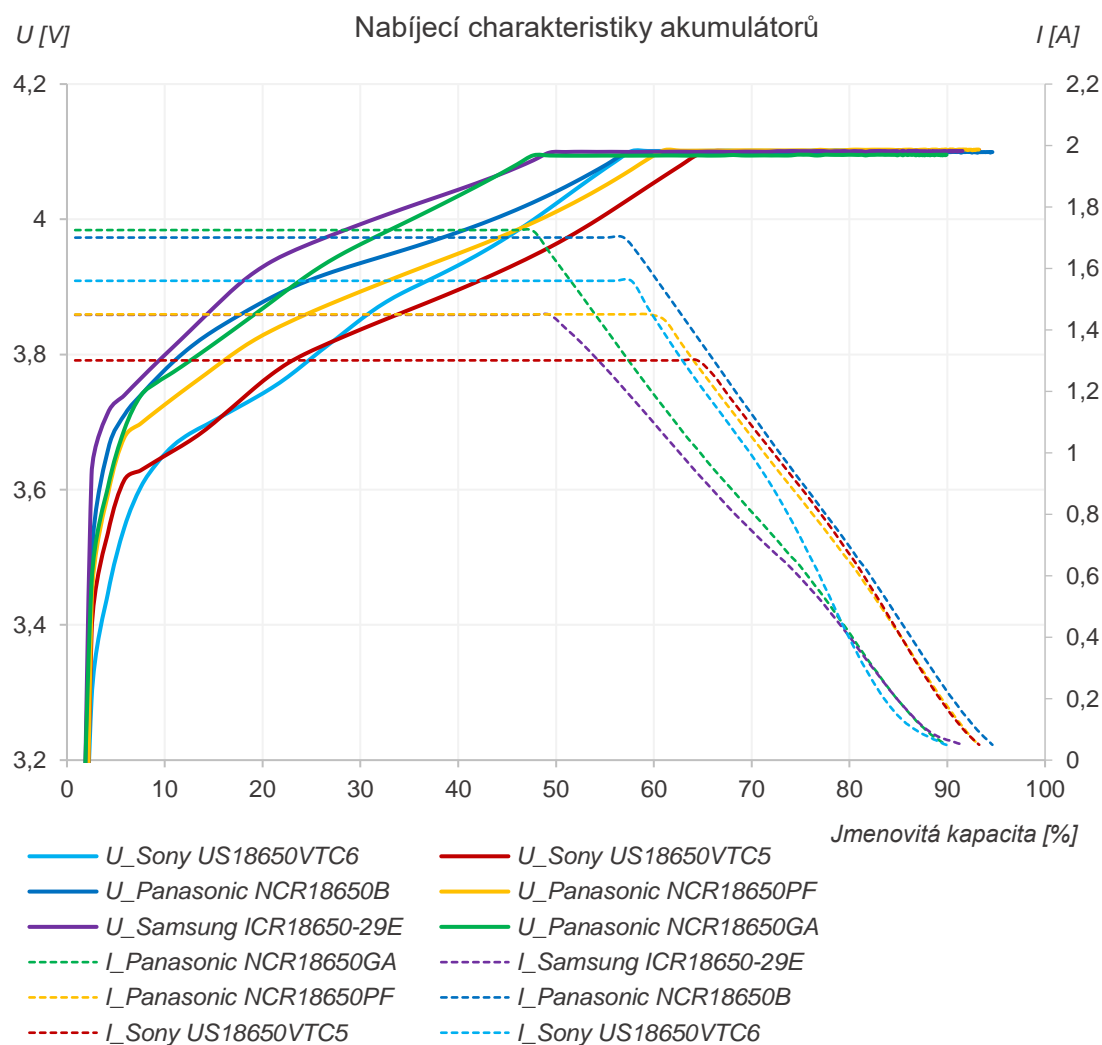
Tvar poklesu křivky je nestandartní u Sony US18650VTC6 na obr. 3.5, kdy nedochází k počátečnímu poklesu napětí, tedy hodnota vnitřního odporu je nízká. Dochází však ke strmému (předčasnému) poklesu charakteristiky. Podobně je na tom i Panasonic NCR18650GA na obr. 3.4. To může být způsobeno odlišnou konstrukcí akumulátorů pro krátkodobou zátěž vysokými proudy.

3.2.2 Referenční nabíjecí charakteristiky jednotlivých článků v závislosti na přijatém náboji

Na obrázku 3.6 jsou graficky znázorněny nabíjecí charakteristiky jednotlivých článků. Akumulátory se od sebe liší svými napěťovými charakteristikami ve vertikálním i horizontálním směru.

Posun doprava ve vertikálním směru značí prodloužení doby nabíjení konstantním proudem. U akumulátorů Panasonic typ GA a Samsung typ 29E se jedná o modely s rychlejším nabíjením, k dosažení limitního napětí (4,1 V) u nich dochází již kolem hodnoty 50 % jmenovité kapacity. K přepnutí na režim konstantního napětí dochází u většiny ostatních článků až kolem 60 % jmenovité kapacity.

Posun v horizontálním směru je pravděpodobně dán rozdílnými hodnotami vnitřního odporu článků.



Obr. 3.6: Referenční nabíjecí charakteristiky akumulátorů.

3.2.3 Teplota na povrchu článků při cyklování při konstantní teplotě okolí

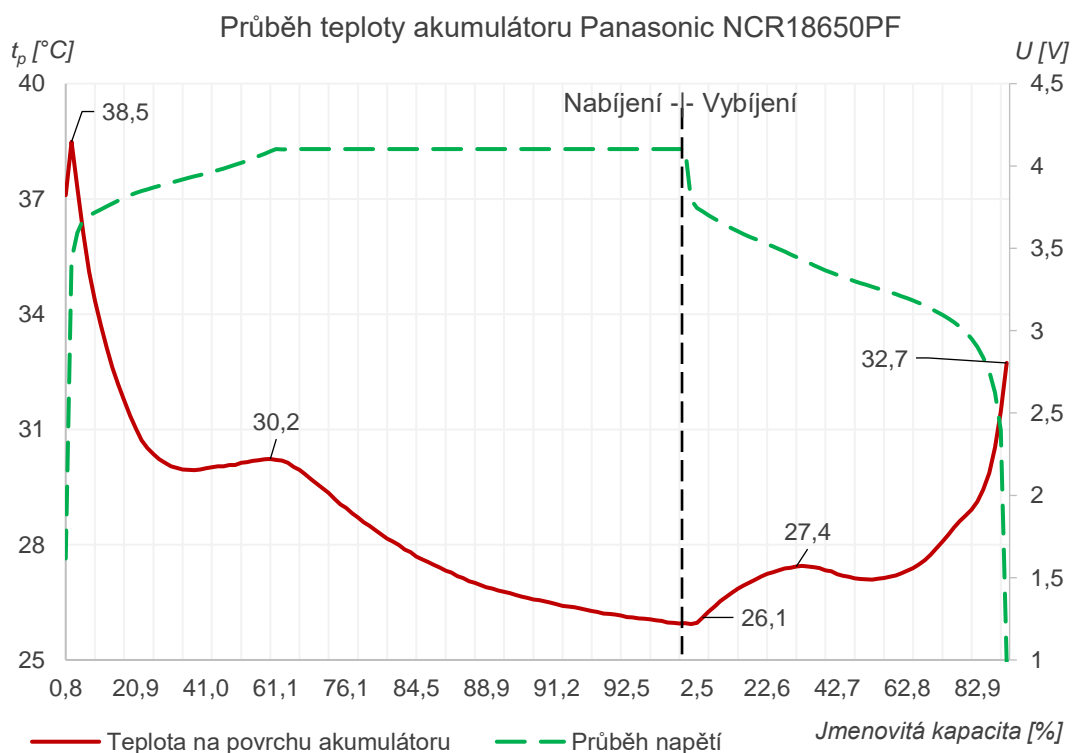
V tabulce 3.2 jsou vypočítané hodnoty průměrného oteplení povrchu akumulátorů, tedy průměrný rozdíl teplot na začátku a nejvyšších dosažených teplot na konci prvních třech cyklů.

Dále jsou v tabulce 3.2 zaznamenány maximální naměřené hodnoty teploty na povrchu akumulátorů. Nejvyšších hodnot dosahoval akumulátor Panasonic NCR18650B, což bylo pravděpodobně způsobeno vysokou hodnotou vnitřního odporu testovaného článku.

Tabulka 3.2: Průměrné oteplení a maximální dosažené teploty článků během cyklování při okolní teplotě 25 °C

Název	Panasonic NCR18650 GA	Samsung ICR18650- 29E	Panasonic NCR18650 PF	Panasonic NCR18650 B	Sony US 18650 VTC5
$t_{\text{průměr}} [^{\circ}\text{C}]$	12,1	10,8	12,3	16,3	9,7
$t_{\text{max}} [^{\circ}\text{C}]$	37,9	37	38,5	41,9	36,4

Na obrázku 3.7 je vykreslen teplotní a napěťový průběh akumulátoru Panasonic NCR18650PF v průběhu jednoho cyklu nabíjení-vybíjení. Teplotní průběhy ostatních akumulátorů byly velmi podobné.



Obr. 3.7: Teplotní průběh vybraného akumulátoru za dobu jednoho cyklu.

Při vybíjení teplota prudce stoupá až do svého maxima, při nabíjení pak postupně klesá zpátky ke 25 °C s drobným výkyvem (nárůstem) před změnou nabíjecího režimu, resp. před přepnutím z nabíjení konstantním proudem na nabíjení konstantním napětím, kdy je akumulátor nabit na cca 60% své jmenovité kapacity.

Tvorba tepla při vybíjení je způsobena především exotermální chemickou reakcí, resp. interkalací lithných iontů do struktury kladné elektrody, lihtné ionty musí dále překonat určitý vnitřní odpor v článku a uvolňuje se další teplo. Při nabíjení je termický proces opačný a teplo se při probíhajících reakcích spotřebovává. Nárůst teploty při vybíjení je přímo úměrný použitému vybíjecímu proudu. Na konci vybíjení je z grafu na obr. 3.7 patrný prudký nárůst teploty, ten je způsoben prudkým nárůstem vnitřního odporu při vyčerpání aktivních materiálů.

3.2.4 Kapacita článků při referenčním cyklování při okolní teplotě 25 °C

Tabulka 3.3 udává naměřené hodnoty kapacit jednotlivých akumulátorů po prvních třech cyklech. Z Tabulky vyplývá, že naměřené hodnoty kapacit jsou u všech akumulátorů stabilní pro všechna 3 měření. Naměřená kapacita je však nižší oproti jmenovité kapacitě udávané výrobcem zhruba o 10 %. Tento rozdíl může být způsoben tím, že při nabíjení byla z bezpečnostních důvodů použita napěťová limitace 4,1 V místo 4,2 V udávaných výrobcem a akumulátory tak byly nabité z 90 %. Další možností je, že akumulátory již z výroby neměly udávanou jmenovitou a ani minimální zaručenou kapacitu.

Tabulka 3.3: Naměřené hodnoty kapacity při 25 °C pro 3 cykly

Název akumulátoru 18650 (jm. kapacita)	Kapacita článků v [Ah] a v [%] jmenovité kapacity					
	1. [Ah]	[%]	2. [Ah]	[%]	3. [Ah]	[%]
Panasonic NCR GA (3,45 Ah)	3,03	87,9	3,03	87,9	3,03	87,9
Samsung ICR-29E (2,9 Ah)	2,59	89,5	2,60	89,5	2,59	89,5
Panasonic NCR PF (2,9 Ah)	2,65	91,2	2,65	91,2	2,65	91,3
Panasonic NCR B (3,4 Ah)	3,10	92,6	3,10	92,6	3,10	92,6
Sony US VTC5 (2,6 Ah)	2,37	91,3	2,37	91,3	2,37	91,3
Sony US VTC6 (3,12 Ah)	2,74	87,9	2,74	87,9	2,69	86,2

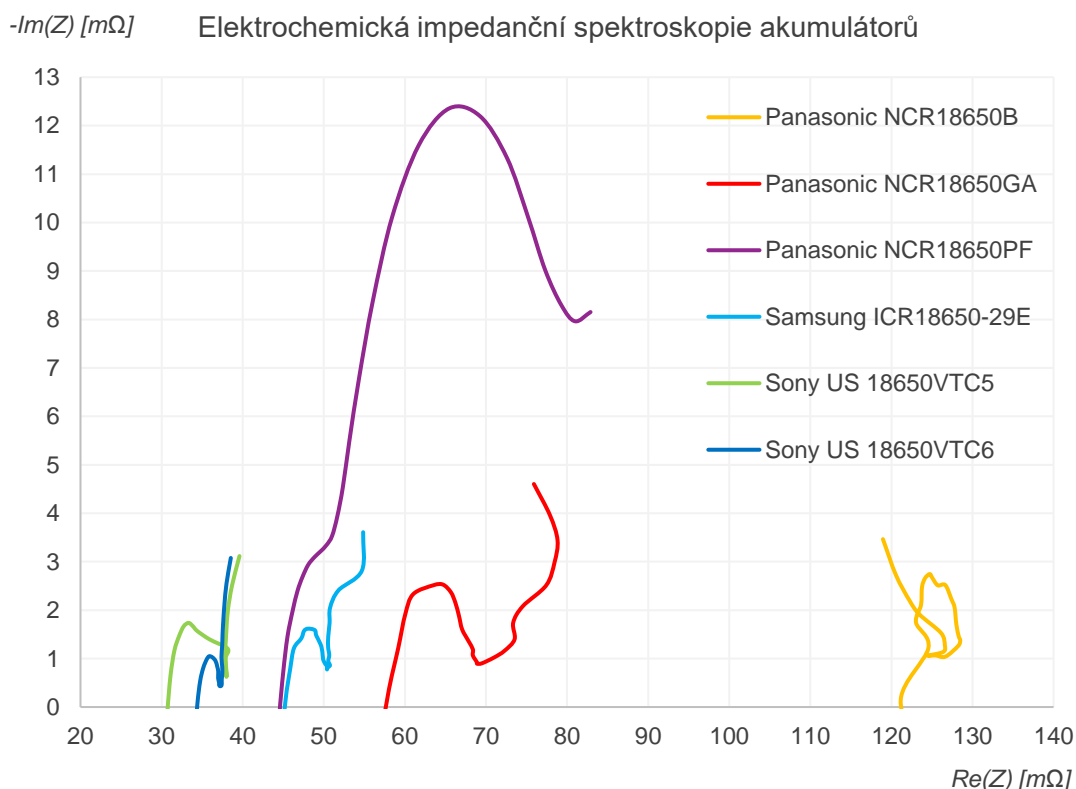
3.2.5 Měření vnitřního odporu akumulátorů metodou EIS při teplotě 25 °C

Po prvních třech cyklech byla na testovaných akumulátorech provedena elektrochemická impedanční spektroskopie (EIS). K měření byl použit potenciostat VSP a počítač se softwarem EC-Lab pro měření této metody. Nastavení parametrů v softwaru pro toto měření je v tabulce 3.4.

Tabulka 3.4: Nastavení parametrů metody EIS v programu EC-Lab

Název	Označení	Hodnota
Počáteční frekvence	f_i	200 kHz
Konečná frekvence	f_f	50 mHz
Počet bodů na dekádu	N_d	6
Amplituda vstupního sinusového signálu (napětí)	V_a	5 mV
Počet měření na jednu frekvenci	N_a	5

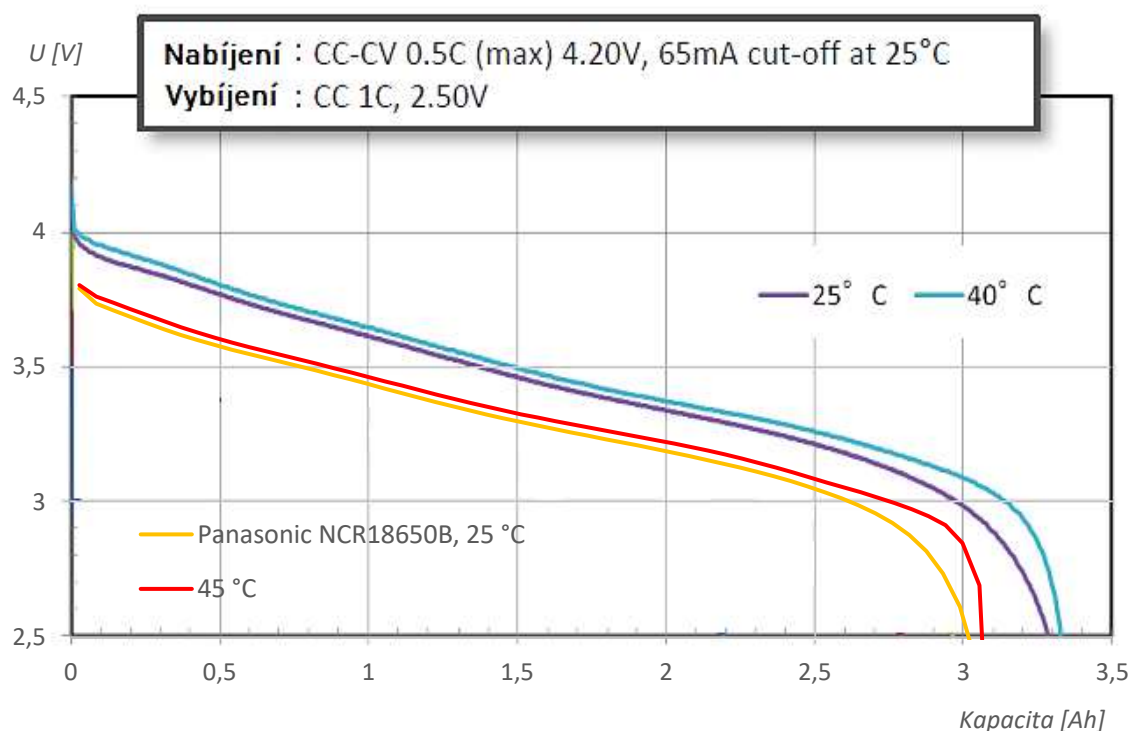
Na obr. 3.8 je grafický výstup z metody EIS v podobě Niquistova diagramu. Z měřených akumulátorů má dle předpokladu nejvyšší hodnotu vnitřního odporu Panasonic NCR18650B. Nejnižší hodnoty vnitřního odporu měly akumulátory Sony s označením VTC5 a VTC6.



Obr. 3.8: Průběh vnitřního odporu akumulátorů, metoda EIS

Cílem tohoto a předchozích měření bylo získání referenčních hodnot a charakteristik článků a jejich porovnání s udávanými hodnotami a charakteristikami v datasheetech. Jediné akumulátory, které mají v datasheetech uvedeny vybíjecí charakteristiky jsou Panasonic NCR18650B/GA/PF.

Na obrázku 3.9 je vložen průběh referenční vybíjecí charakteristiky z datasheetu akumulátoru Panasonic NCR18650B (modrá, fialová) a přes něj je vložen průběh z naměřených dat téhož akumulátoru (oranžová, červená). Odečtená hodnota kapacity z grafu v datasheetu pro tento akumulátor byla pro 25 °C přibližně 3300 mAh, naměřená hodnota v laboratoři byla 3100 mAh. Při 40 °C je odečtená hodnota přibližně 3320 mAh, naměřená hodnota v laboratoři při 45 °C pak 3111 mAh. Kromě těchto rozdílů v kapacitách jsou v průbězích také rozdíly dosažených napětí, v grafu v datasheetu odečteno 4,2 V, v laboratoři 3,8 V. Strmost křivky je pak u obou průběhů podobná.



Obr. 3.9: Porovnání vybíjecích charakteristik z datasheetu (nahore) a naměřených (dole) pro Panasonic NCR18650B

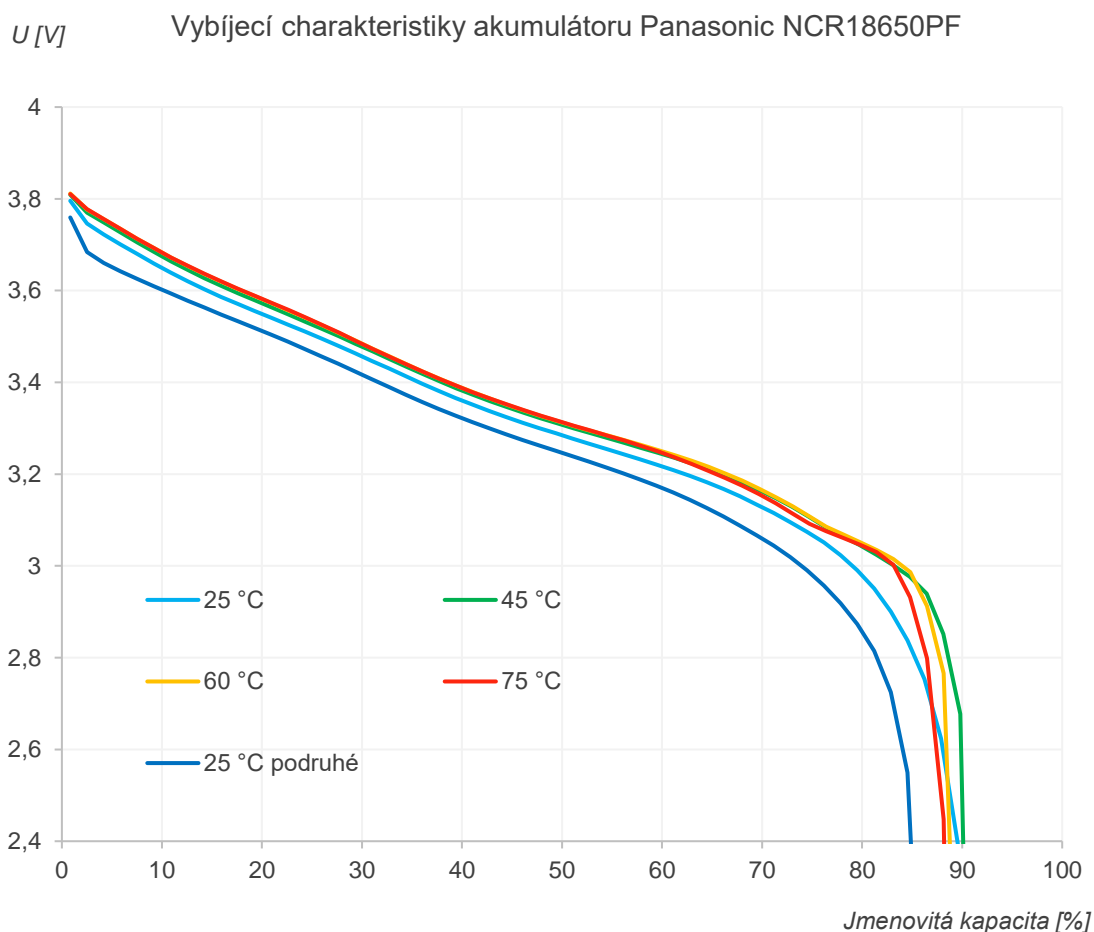
3.3 Ověření funkčních parametrů akumulátorů při různých (zvýšených) teplotách

- Články umístěné v píce s nuceným oběhem vzduchu, teplota nastavená na 25, 45, 60, 75 a 25 °C, na každém článku pt100 pro měření teploty.
- Ustálení, temperování teploty po dosažení dané teploty min 2 hod.
- Nabíjecí/vybíjecí charakteristiky dle 3.2 a) b) c) d).

Předpokládaná doba experimentu: 5 dnů (každý den jedna teplota).

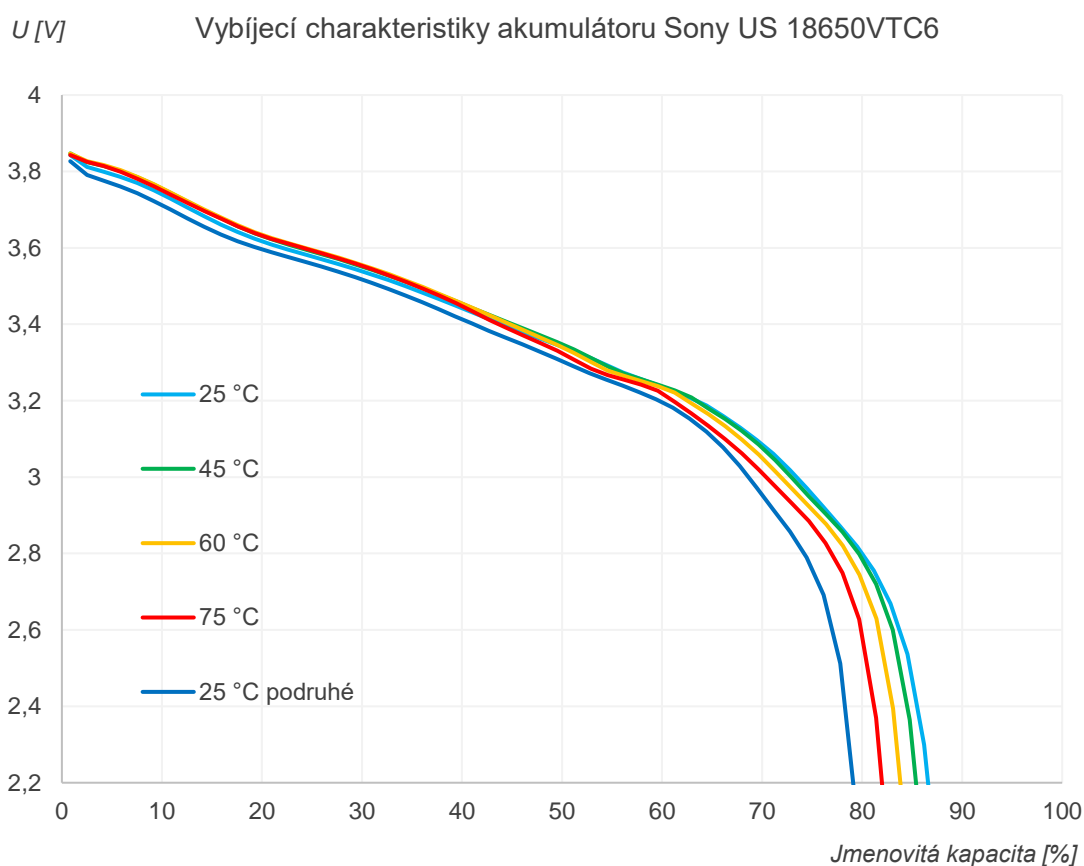
3.3.1 Vybíjecí charakteristiky akumulátorů při různých teplotách v závislosti na odevzdaném náboji.

Na obrázcích 3.10 a 3.11 jsou znázorněny vybíjecí charakteristiky vybraných akumulátorů v závislosti na odevzdaném náboji při různých teplotách okolí při cyklování. Akumulátory se od sebe liší jak jmenovitou kapacitou, tak i použitým materiálem katody.



Obr. 3.10: Vybíjecí charakteristiky pro Panasonic NCR18650PF při různých teplotách

Z charakteristik na obr. 3.10 je patrné zvýšení vybíjecího napětí akumulátoru se zvyšující se teplotou a není patrný téměř žádný větší pokles na začátku vybíjení. To svědčí o snižování vnitřního odporu článku se vzrůstající teplotou. Vyšší napětí je patrné i po celou dobu vybíjení. Na konci vybíjení dochází ke strmému poklesu napětí, tedy k vyčerpání aktivních materiálů. Při teplotě 45 °C dochází k tomuto zlomu nejpozději, akumulátor byl schopen dodat největší kapacitu právě při této teplotě. S každou další teplotou dochází ke zlomu křivky dříve, to nasvědčuje snižování množství dostupného aktivního materiálu na elektrodách. To může být způsobeno růstem pasivačních vrstev na povrchu elektrod. Po provedeném měření při snížení teploty na 25 °C kleslo počáteční napětí akumulátoru, zvýšil se vnitřní odpor a došlo k nevratnému snížení množství dostupných aktivních materiálů na elektrodách a v elektrolytu.

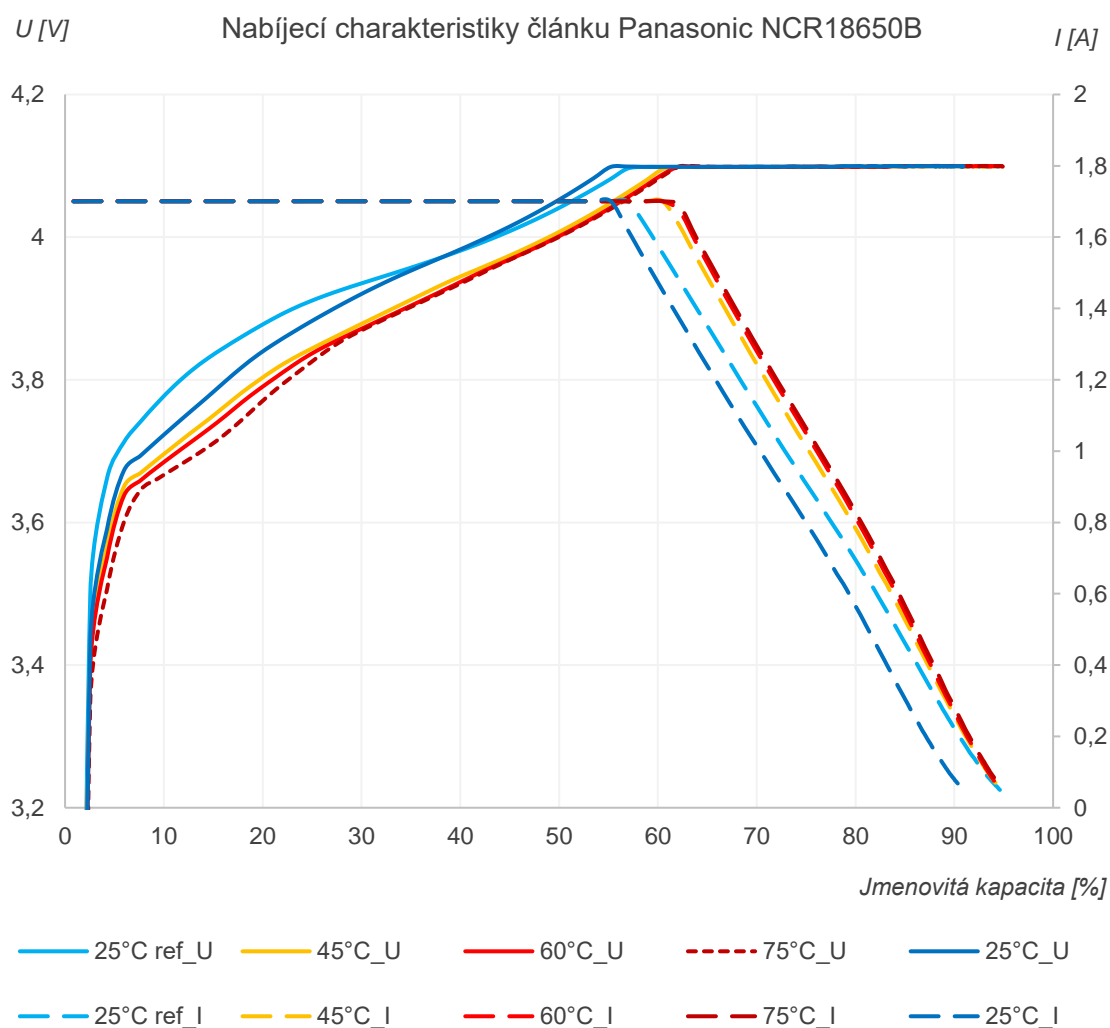


Obr. 3.11: Vybíjecí charakteristiky pro Sony US 18650VTC6 při různých teplotách

U charakteristik na obr. 3.11 lze na rozdíl od předchozí charakteristiky pozorovat postupné snižování kapacity při zvyšování teploty. Vnitřní odpor se dle charakteristik snížil, nejvyšší kapacitu však byl akumulátor schopen dodat při 25 °C. Nejnížší kapacitu měl po snížení teploty při druhém měření při 25 °C. Ke snižování dostupného aktivního materiálu docházelo postupně.

3.3.2 Nabíjecí charakteristiky akumulátorů při různých teplotách v závislosti na odevzdaném náboji.

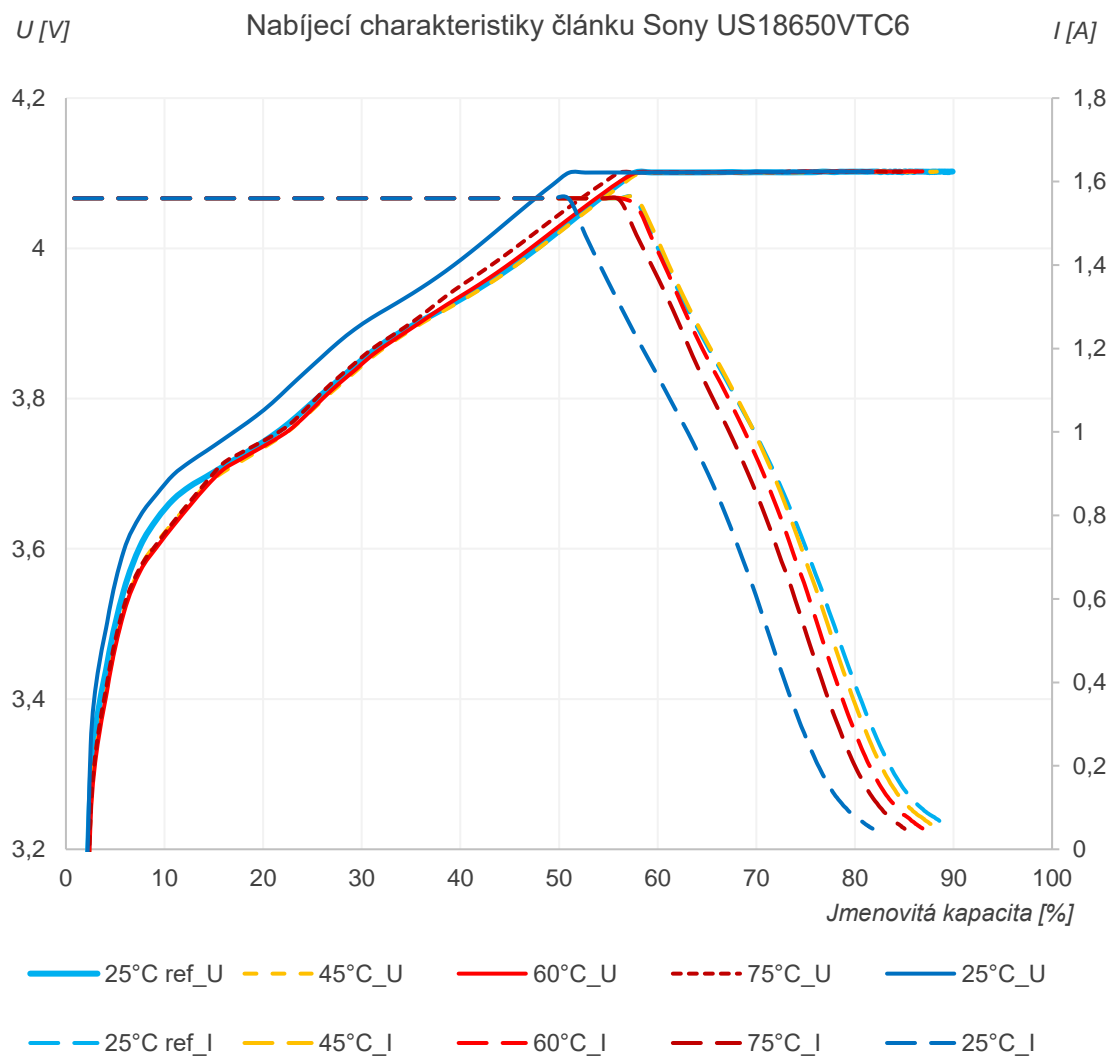
Na obrázcích 3.12 a 3.13 jsou nabíjecí charakteristiky dvou typově různých akumulátorů pro různé teploty, jmenovitá kapacita akumulátorů je podobná, liší se použitým materiálem katody a proudovou zatížitelností. Nejdříve bylo provedeno referenční měření pro 25 °C, poté se postupně zvyšovala teplota v komoře až na 75 °C, nakonec se články cyklovaly znovu při 25 °C.



Obr. 3.12: Nabíjecí charakteristiky pro Panasonic NCR18650B při různých teplotách

Z grafu na Obr. 3.12 je z napěťových charakteristik patrný pokles napětí se vzrůstající teplotou a pozdější dosažení limitního napětí u vyšších teplot. U druhého měření při 25 °C je také patrný pokles napětí na začátku nabíjení, k dosažení limitního napětí ale dochází dříve, než u prvního měření při 25 °C.

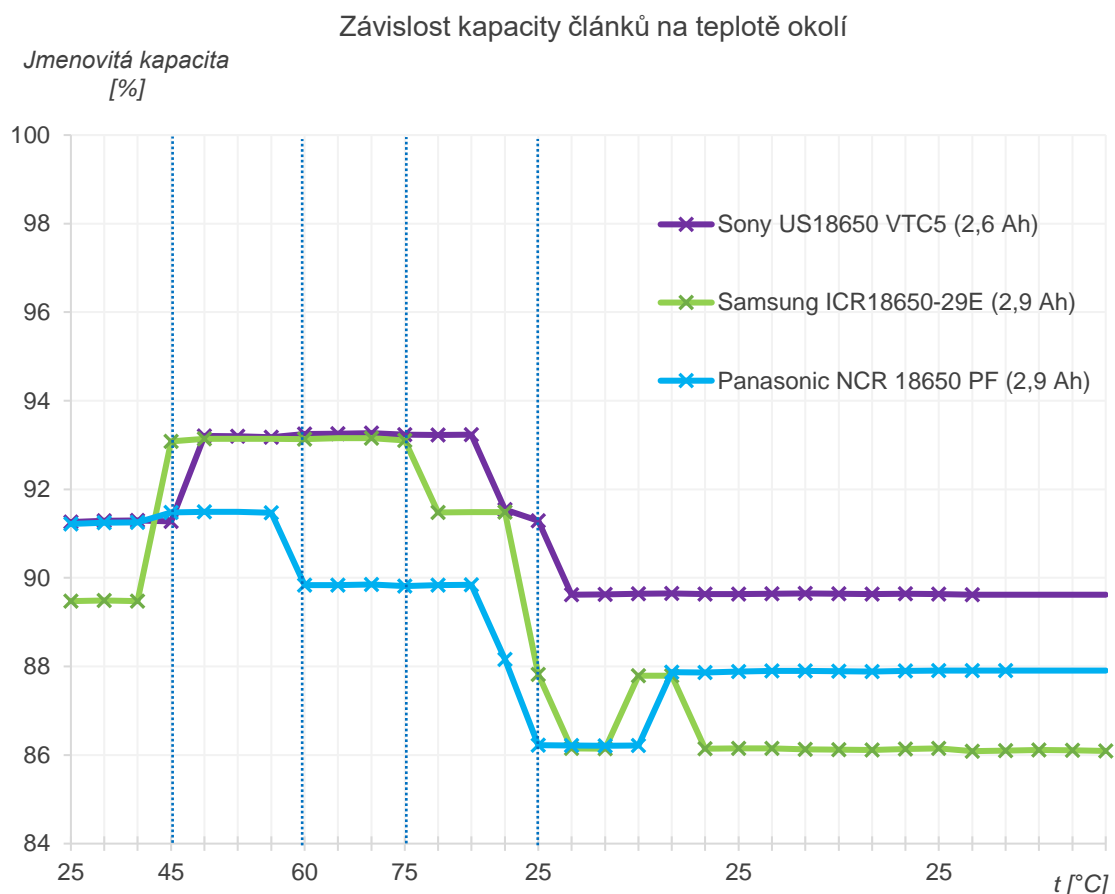
Z grafu na Obr. 3.13 je také na začátku nabíjení u napěťových charakteristik patrný pokles napětí oproti měření při 25 °C, se vzrůstající teplotou však dochází ke srovnání charakteristik a ke konci i k mírnému zvýšení napětí. U druhého měření při 25 °C dochází již od začátku ke zvýšení napětí a následně i k dřívějšímu dosažení limitního napětí.



Obr. 3.13: Nabíjecí charakteristiky pro Sony US 18650VTC6 při různých teplotách

3.3.3 Kapacita akumulátorů v závislosti na teplotě

Na obrázcích 3.14 a 3.15 je znázorněn průběh kapacity akumulátorů v závislosti na teplotě okolí při cyklování. Nejdříve bylo provedeno referenční měření pro 25 °C, poté se postupně zvyšovala teplota v komoře až na 75 °C, nakonec se články cyklovaly znovu při 25 °C. Pro každou zvýšenou teplotu proběhly většinou 3 nabíjecí/vybíjecí cykly. Pro lepší přehlednost je v grafech každá změna teploty označena svislou tečkovanou čarou.



Obr. 3.14: Pokles kapacity u akumulátorů s nižší jm. kapacitou.

Na obr. 3.14 jsou znázorněny akumulátory s nižší hodnotou jmenovité kapacity. U všech akumulátorů došlo k předpokládanému zvýšení kapacity při zvýšení teploty na 45 °C. Při dalším zvýšení teploty na 60 °C nedošlo k žádné změně kapacity u akumulátoru Samsung typ 29E, resp. k malému zvýšení u akumulátoru Sony VTC5 a poklesu u Panasonic PF.

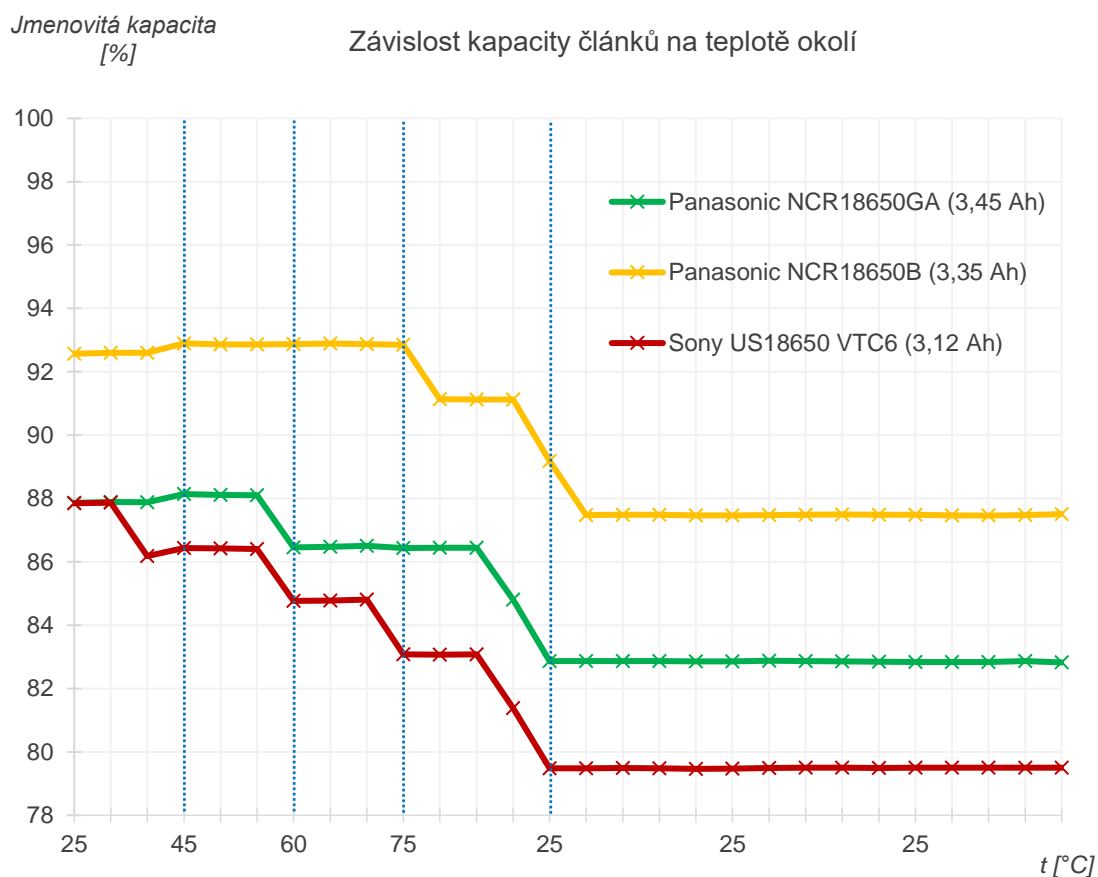
Po dalším zvýšení teploty došlo v průběhu cyklování při 75 °C již k poklesu kapacity u všech akumulátorů. Při opakovaném měření při 25 °C je patrná nevratná ztráta kapacity u všech akumulátorů. Cyklováním při 25 °C došlo k mírnému oživení kapacity u Panasonic NCR18650PF a pouze na dva cykly také u Samsung 29E.

Na obr. 3.15 jsou znázorněné akumulátory s vyšší jmenovitou kapacitou. U těchto akumulátorů nedošlo při zvýšení teploty ke zvýšení kapacity vůbec (Sony VTC6), nebo došlo jen k mírnému zvýšení.

Při zvýšení okolní teploty na 60 °C již došlo k poklesu naměřené kapacity, k poklesu kapacity nedošlo pouze u Panasonic NCR18650B.

Při dalším zvýšení teploty byla ztráta patrná u všech akumulátorů.

Po snížení teploty na 25 °C je nevratná ztráta kapacity patrná u všech akumulátorů.



Obr. 3.15: Pokles kapacity u akumulátorů s vyšší jm. kapacitou.

Průběh kapacity, její poklesy i nárůsty oproti kapacitám naměřeným při 25 °C jsou vyčíslené pro všechny akumulátory v tabulce 3.5.

Tabulka 3.5: Průběh kapacity akumulátorů oproti kapacitám naměřeným při 25 °C

$t [^{\circ}\text{C}]$	<i>Panasoni</i> <i>c NCR</i> <i>GA</i>	<i>Samsung</i> <i>ICR-29E</i>	<i>Panasoni</i> <i>c NCR PF</i>	<i>Panasoni</i> <i>c NCR B</i>	<i>Sony US</i> <i>VTC5</i>	<i>Sony US</i> <i>VTC6</i>
	Zvýšení/snížení kapacity oproti kapacitě při 25 °C [%]					
45	+0,25	+3,65	+0,25	+0,27	+1,92	-1,44
60	-1,42	+3,65	-1,40	+0,29	+1,97	-3,09
75	-1,44	+1,99	-1,40	-1,47	+1,95	-4,79
25	-5,06	-3,40	-3,34	-5,13	-1,66	-8,36

U testovaných akumulátorů, až na jednu výjimku (Sony VTC6), došlo k předpokládanému zvýšení kapacity při zvýšení teploty na 45 °C, některé akumulátory byly schopné tuto kapacitu držet i při 60 °C, u některých byl naopak již patrný pokles. Z tabulky 3.5 vyplývá, že u všech článků došlo po snížení okolní teploty zpět na 25 °C k nevratné ztrátě kapacity. Největší pokles kapacity při opakovaném měření při 25 °C byl zaznamenán u akumulátoru Sony VTC6, a to o více jak 8 %. Naopak nejmenší pokles u Sony VTC5, a to o méně jak 2 %.

Z dat v tabulce 3.5 a z grafů na obrázcích 3.14 a 3.15 lze určit, že největší pokles kapacity byl zaznamenán u vysokokapacitních akumulátorů, nejmenší pokles pak u akumulátorů s nižší jmenovitou kapacitou.

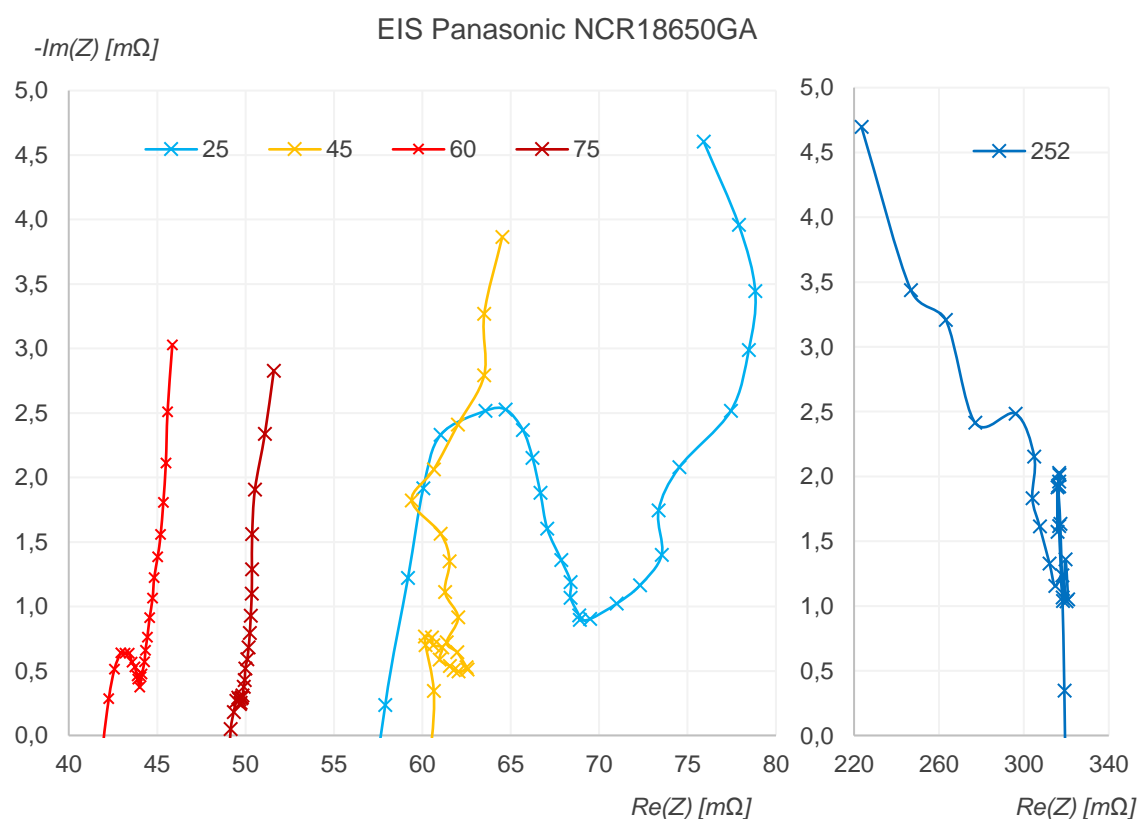
Akumulátory konstruované pro dodávky co největšího výkonu, tedy co největších proudů, musí mít co nejnižší hodnotu vnitřního odporu. Toho je částečně dosahováno např. snížením velikosti částic aktivních materiálů na elektrodách. Nízký odpor umožňuje vysoký proudový tok a minimální nárůst teploty. Takové akumulátory se používají pro zařízení s velkým proudovým odběrem (např. aku nářadí). Akumulátory Sony s označením VTC5 a VTC6 by oba měly být dle datasheetu schopné dodávat až 30 A. Hlavní rozdíl mezi těmito dvěma akumulátory je ve jmenovité kapacitě. Zatímco VTC5 (2600 mAh) dopadl v testu nejlépe s nejnižší kapacitní ztrátou, VTC6 (3120 mAh) oproti tomu nejhůře.

Akumulátory s vysokou kapacitou jsou konstruovány pro dodávky co největšího množství energie po co nejdelší dobu. Toho je dosahováno např. zvětšením částic na povrchu elektrody (větší plocha, více elektrolytu). V průběhu cyklování, a hlavně při vysokých teplotách, rostou pasivační vrstvy na elektrodách a tím i vnitřní odpor článku. Volné ionty jsou spotřebovávány na výrobu těchto vrstev a klesá jejich množství, tím i kapacita. U akumulátorů s vyšší kapacitou, a tedy větší povrchovou plochou anody, je k tvorbě SEI potřeba větší množství volných Li^+ ve srovnání s akumulátory s nižší kapacitou.

3.3.4 Měření vnitřního odporu akumulátorů metodou EIS v závislosti na teplotě

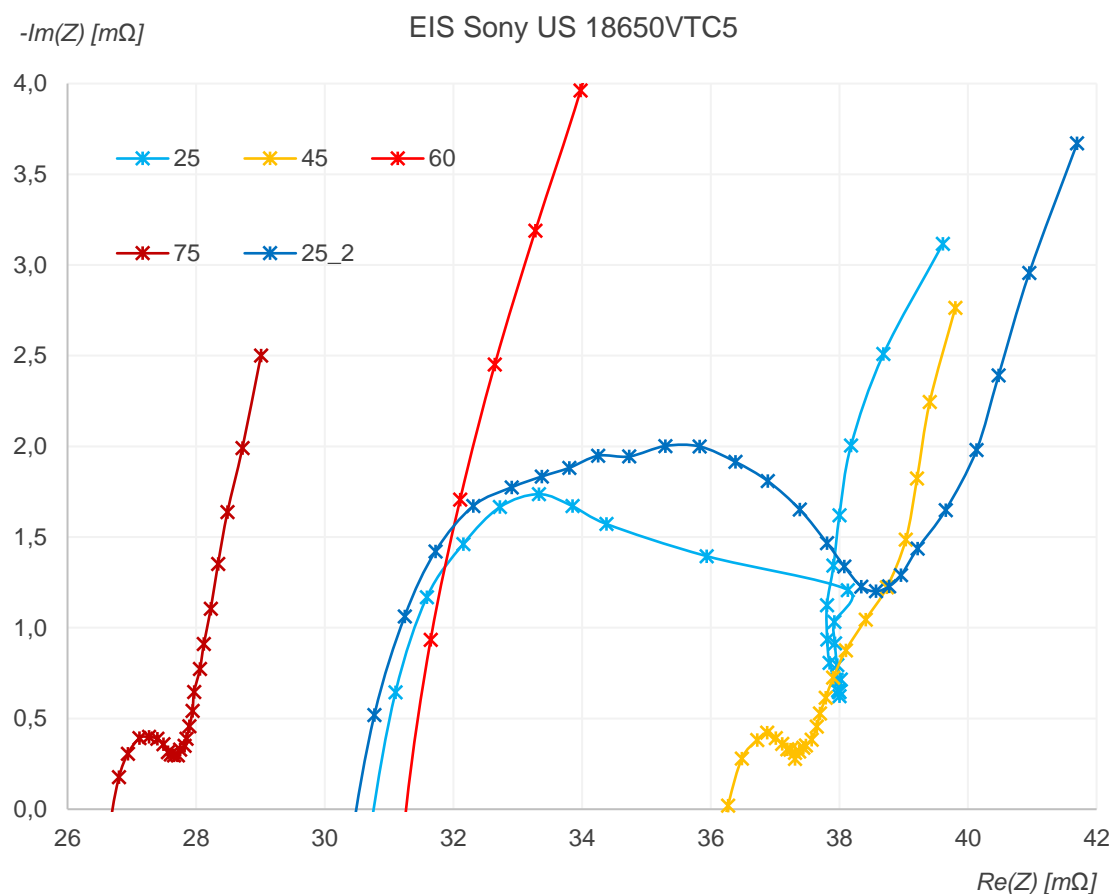
Byla změřena elektrochemická impedanční spektroskopie akumulátorů při různých okolních teplotách. Nastavení parametrů softwaru EC-Lab bylo stejné jako v kapitole 3.2.5 a je uvedeno v tabulce 3.4.

Na obr. 3.16 je zobrazení této metody do Niquistova diagramu pro všechny teploty akumulátoru Panasonic NCR18650GA. Z grafu je patrné snížení impedance akumulátoru při vyšších teplotách, nejnižší je při 60 °C. Při 75 °C se již začíná zvětšovat a při ochlazení akumulátoru na 25 °C je patrné značné zvýšení impedance daného akumulátoru. Průběhy byly rozděleny do dvou grafů kvůli velkému rozdílu v impedancích.



Obr. 3.16: Niquistův graf pro Panasonic NCR18650GA

Na obr. 3.17 je zobrazení metody elektrochemické impedanční spektroskopie do Niquistova diagramu pro všechny teploty akumulátoru Sony US18650VTC5. Z grafu vyplývá snížení impedance akumulátoru při teplotě 75 °C, ale na rozdíl od předchozího akumulátoru, zde při ochlazení na 25 °C zvýšení vnitřní impedance patrné není.



Obr. 3.17: Niquistův graf pro Sony US 18650VTC5

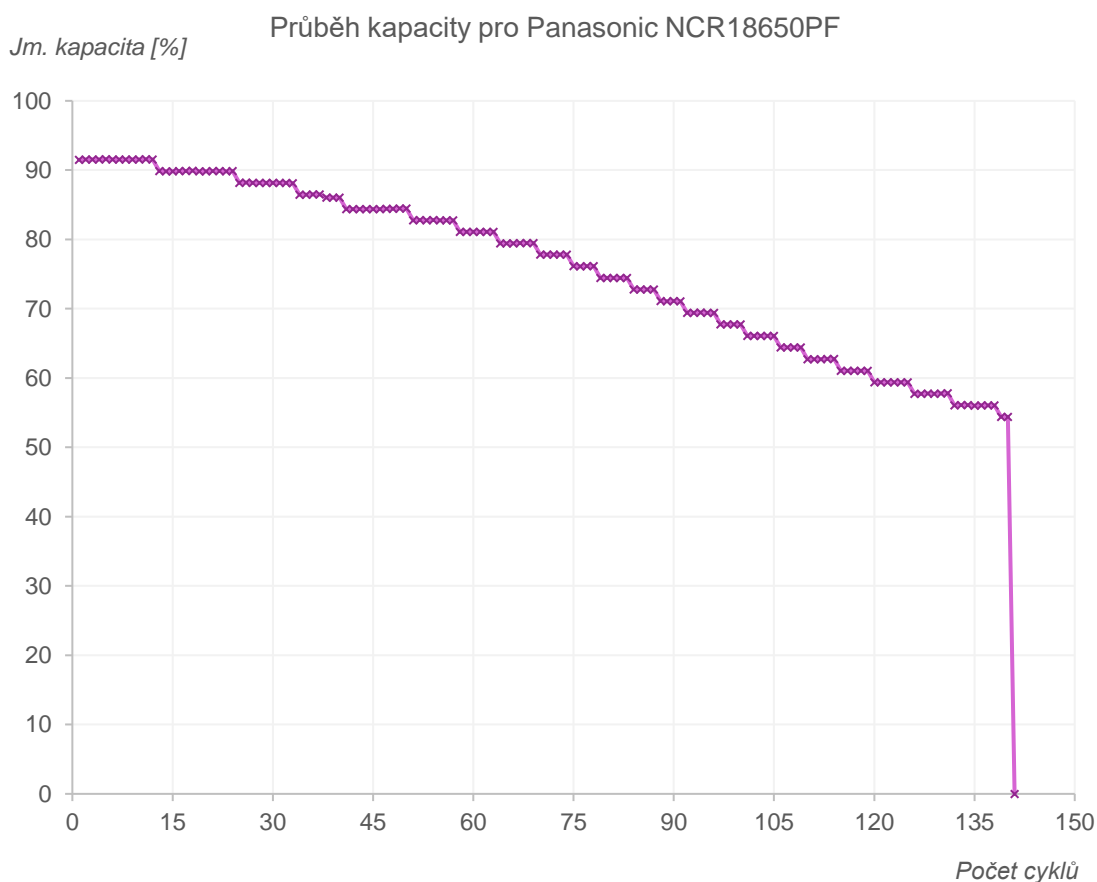
3.4 Dlouhodobé testy: ověření vlivu okolní teploty na životnost (parametry) akumulátorů

- První sadu článků (6 ks) umístit v pícce, teplota nastavená na 60 °C.
- Druhou sadu článků (6 ks) umístit v pícce při pokojové teplotě (25 °C).
- Cyklovat dle 1 a) b) c).
- Vyhodnocovat vývoj kapacity s počtem cyklů.

Předpokládaný počet akumulátorů: 12 (dva od každého výrobce), předpokládaná doba experimentu: 1-2 měsíce.

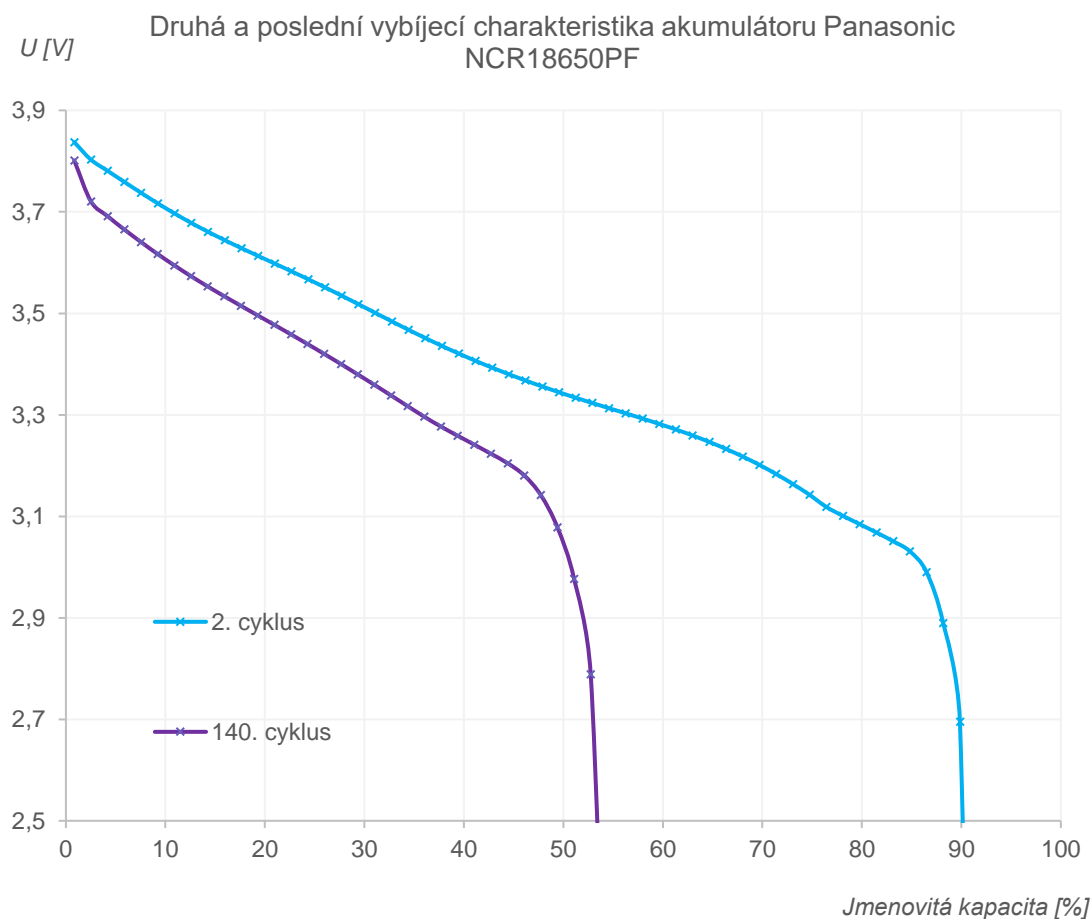
3.4.1 Životnost akumulátorů při cyklování při zvýšené teplotě 60 °C

Na obr. 3.18 je vynesena průběh kapacity za celou dobu cyklování akumulátoru Panasonic NCR18650PF při stálé zvýšené okolní teplotě 60 °C. Z grafu je patrný postupný úbytek kapacity a následné selhání akumulátoru při 141. cyklu. Toto selhání je pravděpodobně způsobeno vnitřním zkratem elektrod v akumulátoru. Akumulátor měl v tomto okamžiku zbývající kapacitu okolo 54 % jmenovité kapacity. Ke zkratu došlo 27. den experimentu v průběhu nabíjení akumulátoru.



Obr. 3.18: Kapacita Panasonic NCR18650PF při testu životnosti, $t = 60\text{ °C}$

Na obr. 3.19 jsou vykresleny vybíjecí charakteristiky pro stejný akumulátor. Na začátku vybíjení je patrný pokles napětí u poslední vybíjecí charakteristiky. Tento pokles je způsoben zvýšenou hodnotou vnitřního odporu. Poslední vybíjecí charakteristika má strmější celkový průběh a zlom křivky přichází již okolo hodnoty 47 % jmenovité kapacity. Tento zlom je způsoben vyčerpáním aktivních materiálů.

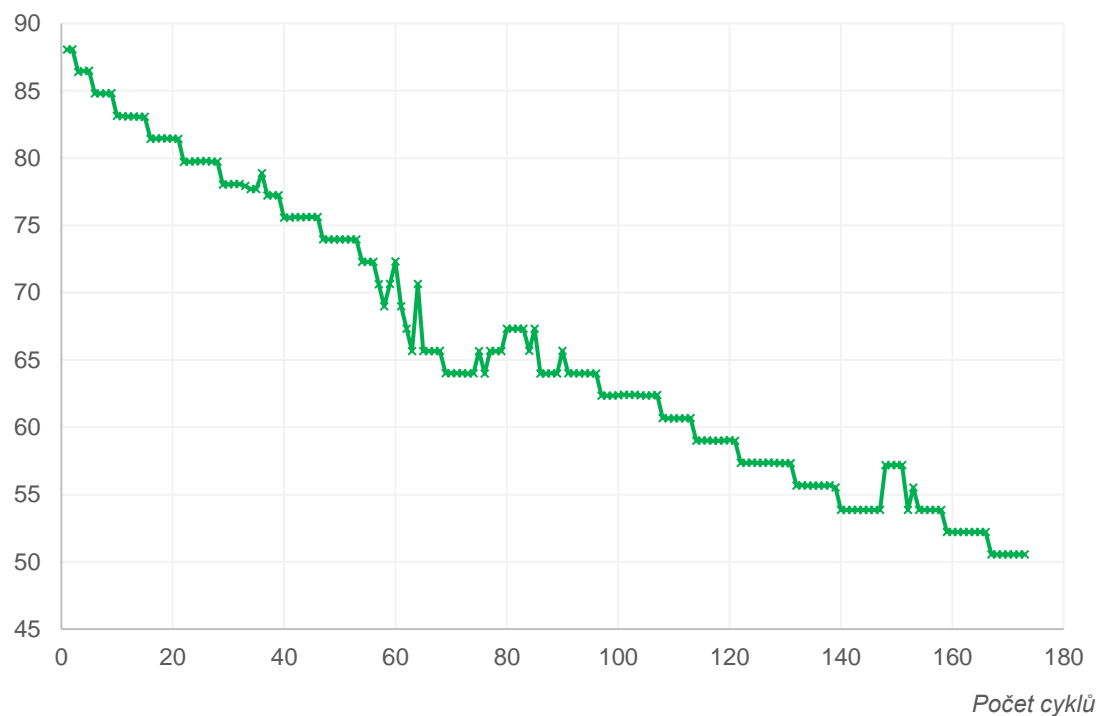


Obr. 3.19: Vybíjecí charakteristiky Panasonic NCR18650PF při $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Na obr. 3.20 je znázorněn průběh kapacity jediného akumulátoru, který zůstal funkční i po ukončení testování po 43. dnech v jeho 173. cyklu. Z grafu je patrné postupné snižování kapacity v průběhu cyklování až k hodnotě 50 % jmenovité kapacity, kde bylo testování ukončeno.

Jm. Kapacita [%]

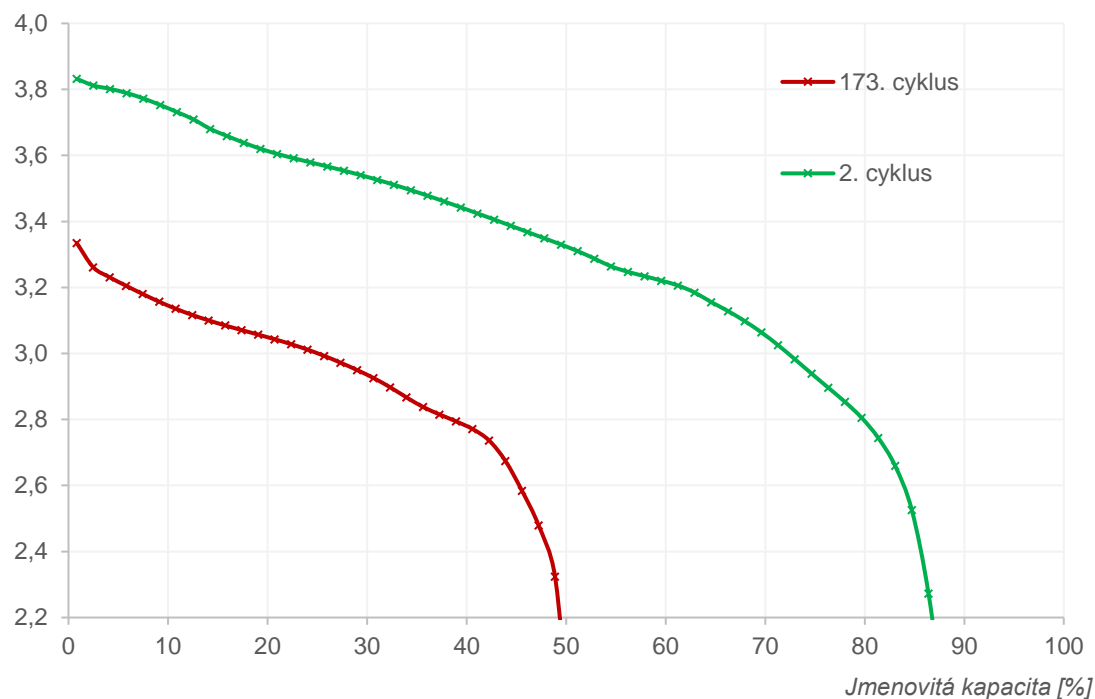
Průběh kapacity pro Sony US 18650VTC6



Obr. 3.20: Kapacita Sony US18650VTC6 při dlouhodobém testu životnosti, $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

$U\text{ [V]}$

Druhá a poslední vybíjecí charakteristika akumulátoru Sony US18650 VTC6



Obr. 3.21: Vybíjecí charakteristiky Sony US18650VTC6 při $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

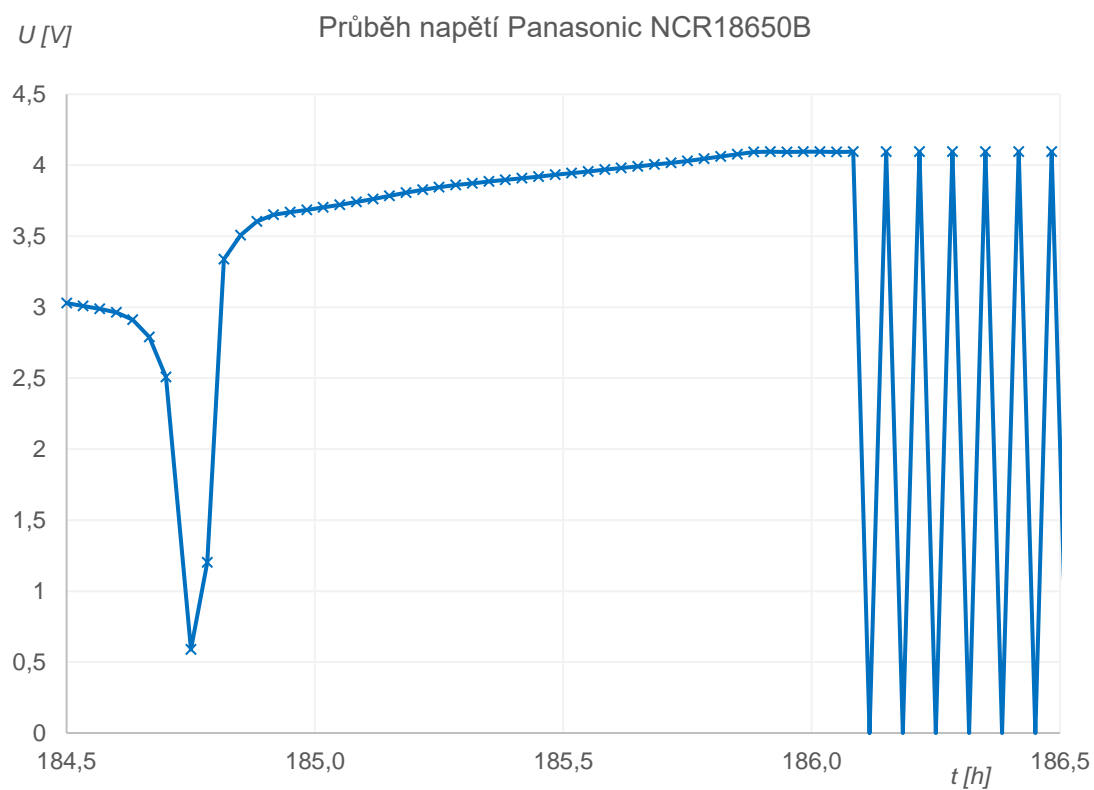
Na obr. 3.21 jsou pro tento akumulátor znázorněny také vybíjecí charakteristiky. Tento akumulátor měl nestandardní tvar vybíjecí charakteristiky i v předchozích měřeních. Z grafu poslední vybíjecí charakteristiky je patrná neschopnost článku dosáhnout hodnoty původního napětí. Pokles na začátku poslední vybíjecí charakteristiky naznačuje zvýšenou hodnotu vnitřního odporu. V důsledku nedostatku aktivních materiálů je zde patrný i předčasný zlom křivky k 50 % jmenovité kapacity.

V tabulce 3.6 jsou shrnuty výsledky dlouhodobého měření při okolní zvýšené teplotě $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Jak již bylo zmíněno, bez selhání zůstal po ukončení testu pouze jediný akumulátor Sony VTC6. Bohužel v průběhu 9. dne došlo k problému s počítačem a program přestal fungovat. Tato událost měla za následek selhání dvou akumulátorů (Samsung 29E a Sony VTC5), které po opětovném spuštění programu na druhý den již nebyly schopné funkce. Při výpadku programu byly zrovna ve stavu vybíjení. Ostatní akumulátory byly ve stavu nabíjení a po obnovení programu pokračovaly dál v nabíjení. Akumulátory Panasonic GA a PF selhaly ve 109. a 140. cyklu, dva dny po sobě s více jak 30 % ztrátou kapacity.

Tabulka 3.6: Výsledky dlouhodobého měření při $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$

Akumulátory 18650	Selhání akumulátoru			Kapacita [%]		
	Cyklus č.	Den experimentu	Konec při	Začátek	Konec	Pokles
<i>Panasonic NCR B (3,4 Ah)</i>	34	8.	nabíjení CV	91,4	86,4	4,95
<i>Panasonic NCR GA (3,45 Ah)</i>	109	25.	nabíjení CV	89,7	59,4	30,3
<i>Samsung ICR- 29E (2,9 Ah)</i>	31	9. - výpadek	vybíjení	94,8	87,7	7,09
<i>Panasonic NCR PF (2,9 Ah)</i>	140	27.	nabíjení CV	91,5	54,4	37,1
<i>Sony US VTC5 (2,6 Ah)</i>	39	9. - výpadek	vybíjení	94,9	87,8	7,11
<i>Sony US VTC6 (3,12 Ah)</i>	173	43.	Konec experimentu	88,1	50,5	37,5

Jako první došlo k selhání vysokokapacitního akumulátoru Panasonic s označením B. K selhání došlo v průběhu nabíjení konstantním napětím, průběh napětí při selhání je na obr. 3.22. U všech akumulátorů, které selhaly samovolně v průběhu testování došlo k jejich selhání při nabíjení konstantním napětím.



Obr. 3.22: Průběh napětí akumulátoru Panasonic NCR18650B při selhání.

3.4.2 Životnost akumulátorů při cyklování při teplotě 25 °C

Pro tento experiment byla použita nová sada akumulátorů. Testování akumulátorů při stálé teplotě 25 °C probíhalo 2 měsíce. Za tuto dobu žádný z akumulátorů neselhal.

V tabulce 3.7 jsou shrnuty výsledky tohoto experimentu. Největšího počtu cyklů (264) dosáhl akumulátor Panasonic PF, nejméně cyklů (203) proběhlo na Sony VTC6.

U akumulátorů, které měly v datasheetech informace o počtu cyklů v průběhu životnosti se tyto informace v zásadě shodovaly s naměřenými průběhy a daty v experimentu.

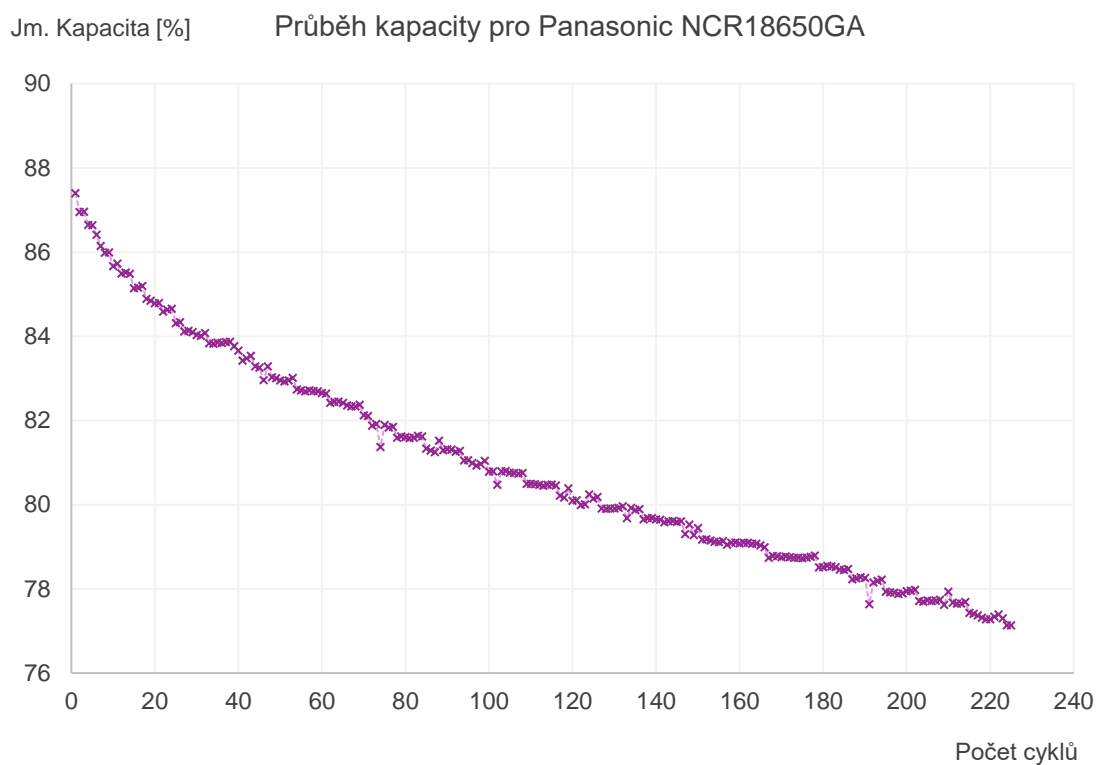
Největší úbytek kapacity po 200. cyklech byl zaznamenán u Sony VTC6 (16,01 %), druhý největší poměrný úbytek (9,45 %) byl změřen u Panasonic GA. Oba dva jsou to modely s vysokou kapacitou a vysokou proudovou zatížitelností (nad 10 A).

Nejmenší úbytek kapacity byl zaznamenán u Sony VTC5 (7,45 %).

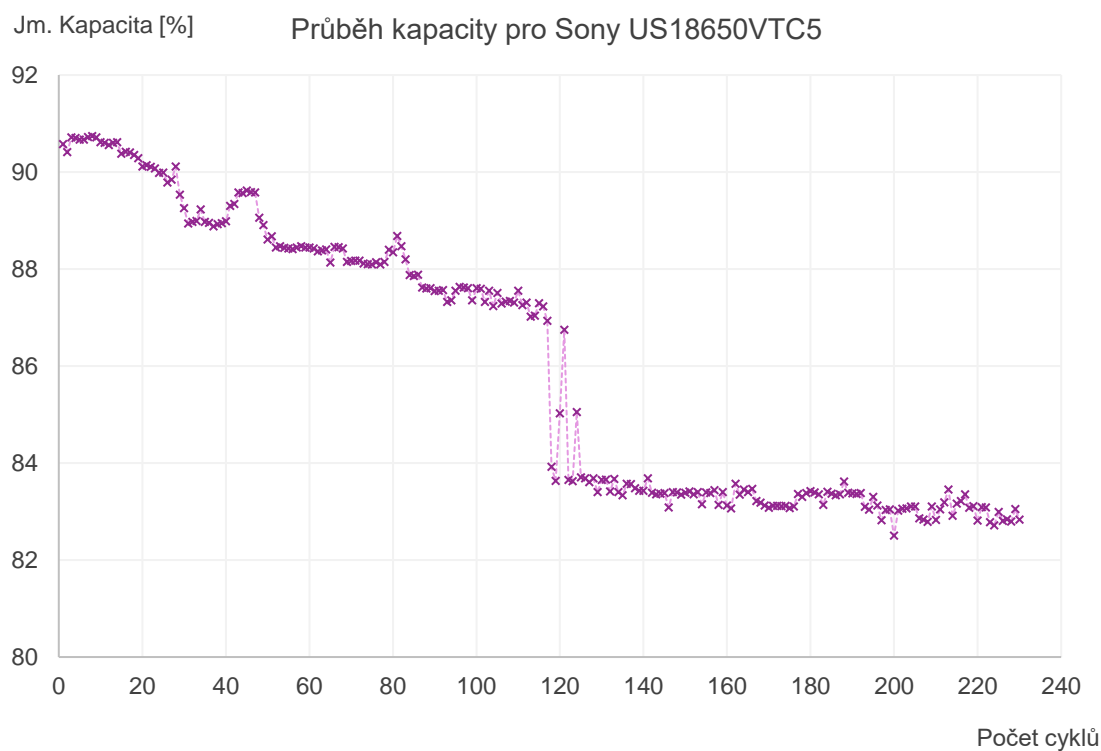
Tabulka 3.7: Výsledky dlouhodobého měření při $t = 25\text{ °C}$

Akumulátory 18650	Počet cyklů	Kapacita [%]			
		První cyklus	Poslední cyklus	Rozdíl	Rozdíl 200. cyklus
<i>Panasonic NCR B (3,4 Ah)</i>	247	88,1	79,3	8,72	7,63
<i>Panasonic NCR GA (3,45 Ah)</i>	225	87,4	77,1	10,3	9,45
<i>Samsung ICR- 29E (2,9 Ah)</i>	215	88,6	80,5	8,04	7,71
<i>Panasonic NCR PF (2,9 Ah)</i>	264	88,8	77,4	11,4	9,19
<i>Sony US VTC5 (2,6 Ah)</i>	230	90,6	83,1	7,52	7,45
<i>Sony US VTC6 (3,12 Ah)</i>	203	86,6	69,5	17,0	16,01

Na obr. 3.23 a 3.24 jsou průběhy kapacity dvou akumulátorů Panasonic GA a Sony VTC5. Zatímco u akumulátoru Panasonic GA je průběh snižování kapacity postupný, u Sony VTC5 lze v grafu na obr. 3.24 pozorovat skokovou změnu kapacity z 87 % na 84 %.

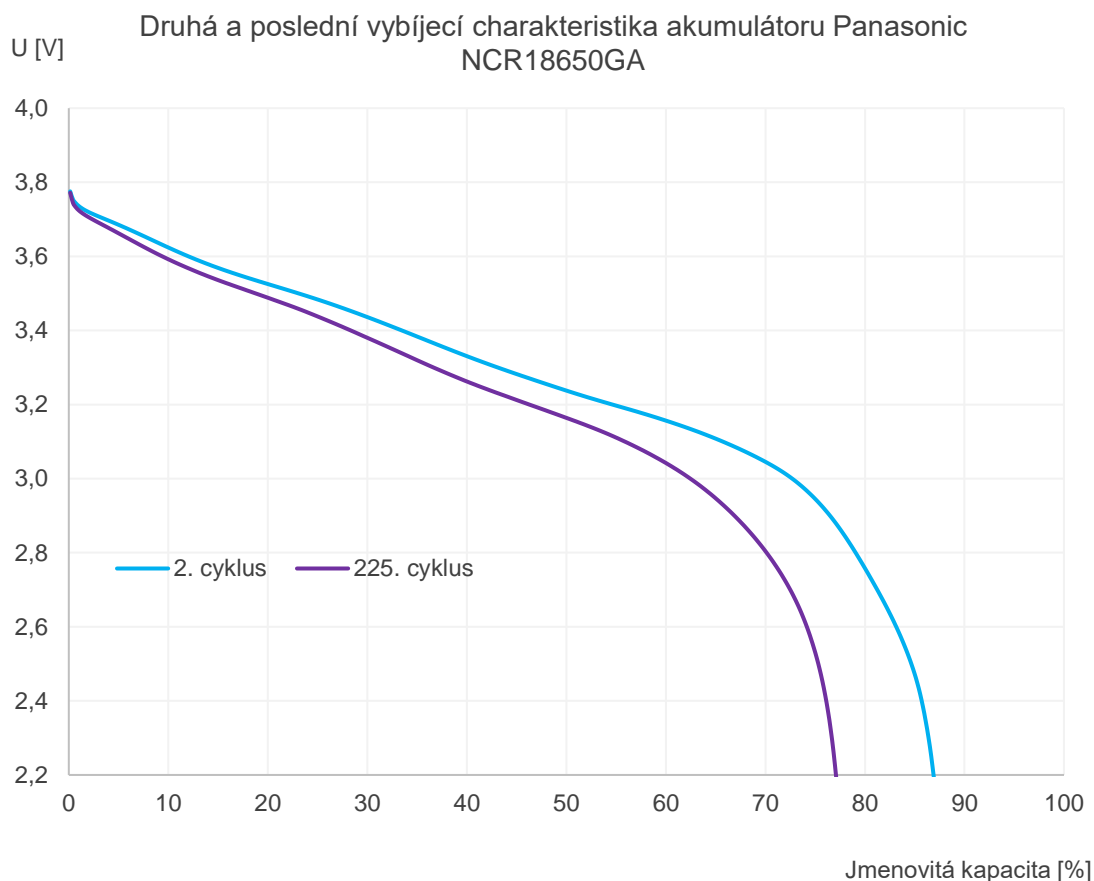


Obr. 3.23: Dlouhodobý test životnosti Panasonic NCR18650GA, $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$



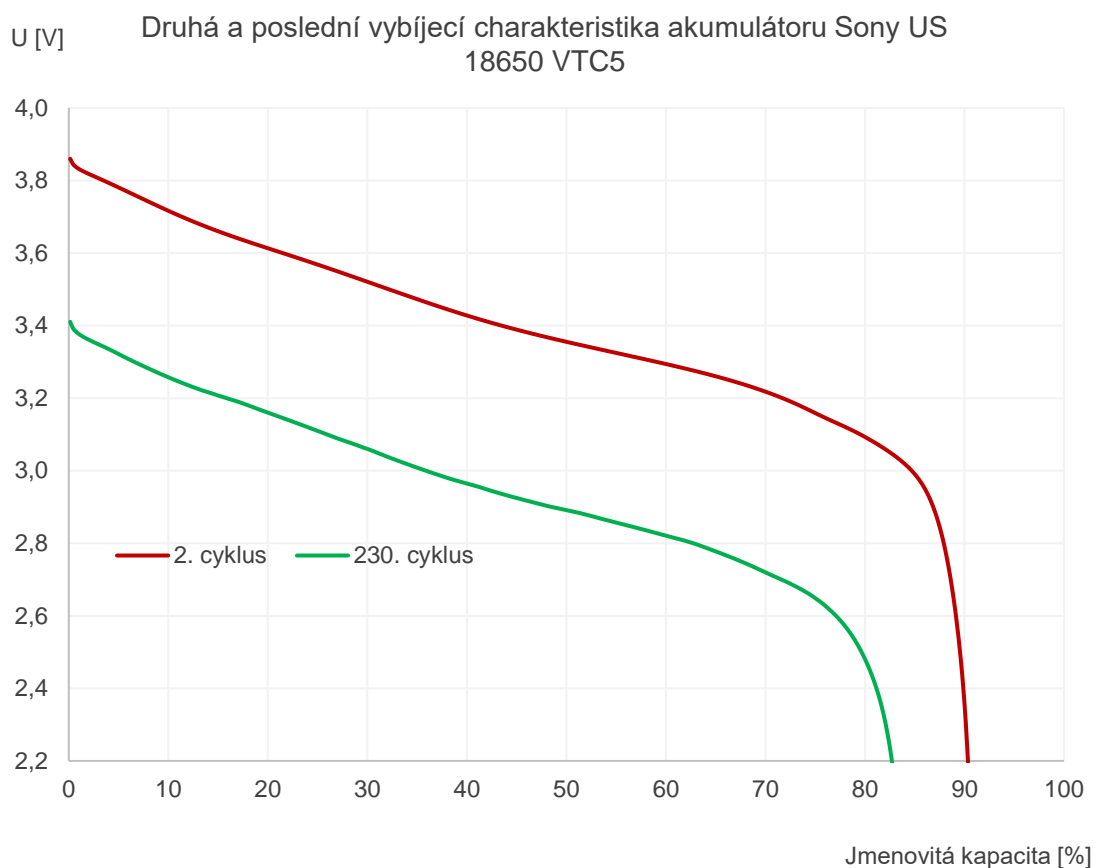
Obr. 3.24: Dlouhodobý test životnosti Sony US 18650VTC5, $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Na obrázcích 3.25 a 3.26 jsou vykresleny vždy druhá a poslední vybíjecí charakteristika stejných akumulátorů. U akumulátoru Panasonic GA na obr. 3.25 není po provedených 200 cyklech při pokojové teplotě na začátku znát žádný strmější pokles napětí. To svědčí o stabilní hodnotě vnitřního odporu. Je znát drobný pokles kapacity způsobený postupným spotřebováváním aktivních materiálů v průběhu cyklování.



Obr. 3.25: Druhá a poslední vybíjecí charakteristika akumulátoru Panasonic při dlouhodobém testování při $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

U akumulátoru Sony VTC5 na obr. 3.26 je znát daleko nižší hodnota dosaženého napětí, ale ztráta kapacity akumulátoru je přesto nejmenší ze všech. Model akumulátoru je nízkokapacitní s velkou proudovou zatížitelností.



Obr. 3.26: Druhá a poslední vybíjecí charakteristika akumulátoru Sony při dlouhodobém testování při $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Závěr

Cílem této diplomové práce bylo zkoumání vlivu teploty na bezpečnost a kapacitu lithium-iontových akumulátorů.

V první kapitole byly rozebírány elektrochemické zdroje energie, popsáno jejich rozdělení se zaměřením na sekundární akumulátory.

Ve druhé kapitole byly rozebírány lithium-iontové akumulátory z pohledu principu a probíhajících dějů, byly popsány různé materiály elektrod. Byla rozebrána problematika bezpečnosti a přiblížena jejich funkce za extrémních teplot. Byly popsány degradační mechanismy a jak jsou ovlivněny zvýšenou teplotou.

Ve třetí kapitole je rozepsáno samotné měření (kap. 3.1), v dalších podkapitolách jsou rozebírány výsledky experimentů. Jako první bylo provedeno referenční měření při pokojové teplotě (kap. 3.2). V rámci tohoto měření byly zjišťovány napěťové charakteristiky, průběh teploty v akumulátorech při cyklování, jejich kapacita a vnitřní impedance. Byla zjištěna nižší hodnota změřených kapacit u všech akumulátorů přibližně o 10 %. Při porovnání změřených charakteristik s charakteristikami v datasheetech byly zjištěny rozdíly nejen v dosažené kapacitě.

Druhé měření spočívalo v cyklování akumulátorů při různých teplotách. V kapitole 3.3 byly zjišťovány a rozebírány rozdíly v napěťových charakteristikách. Byl potvrzen předpoklad mírného zvýšení kapacity při teplotě okolí 45 °C během cyklování. Potvrdil se i předpoklad nevratné ztráty kapacity při cyklování v průběhu zvýšených teplot a následném opakovaném měření při 25 °C. Byla měřena a vyhodnocována vnitřní impedance akumulátorů a potvrzen předpoklad zvýšení vnitřní impedance článků v průběhu cyklování za zvýšených teplot.

Posledním měřením v kap. 3.4 byly dlouhodobé testy životnosti akumulátorů, jak při zvýšené teplotě 60 °C, tak i při teplotě okolí 25 °C. Dlouhodobé účinky zvýšené teploty při cyklování akumulátorů se na jejich stavu značně podepsaly z hlediska velké ztráty kapacity, selhání akumulátorů, pravděpodobně v důsledku vnitřních zkratů a velkého nárůstu vnitřního odporu akumulátorů. Testy životnosti při pokojové teplotě dopadly dle očekávání. Pokles kapacity po 200. cyklech byl srovnatelný s udávanými poklesy v některých datasheetech.

Během experimentů došlo k selhání 5 ks akumulátorů ze sady, a to při dlouhodobých testech životnosti při 60 °C. Nejhorší výsledky měl akumulátor Panasonic NCR18650B, který se vyzkratoval již při 35. cyklu. Z hlediska bezpečnosti však nedošlo k žádným mimořádným událostem. Akumulátory po konci testování nebyly nafouklé a nedošlo ani k jejich vzplanutí.

Bylo zjištěno, že vysoká teplota (75 °C) v krátkodobém horizontu nemá tak ničivý dopad na následnou funkci akumulátorů při ustálení teploty zpět na 25 °C, daleko ničivější je působení zvýšené teploty (60 °C) v dlouhodobém horizontu.

Seznam použité literatury

- [1] CENEK, M. Akumulátory od principu k praxi. Praha: FCC Public, 2003. ISBN 80-86534-03-0.
- [2] Battery and Cell Chemistries. Electropaedia, Energy Sources and Storage and History of Technology [online]. Copyright © Woodbank Communications Ltd 2005 [cit. 05.11.2019]. Dostupné z: <https://www.mpoweruk.com/chemistries.htm>
- [3] Alessandro Volta: Muž, který spoutal elektřinu – VTM.cz. [online]. Copyright © 2019 Copyright CZECH NEWS CENTER a.s. a dodavatelé obsahu. [cit. 05.11.2019]. Dostupné z: <https://vtm.zive.cz/clanky/alessandro-volta-muz-ktery-spoutal-elektrinu/sc-870-a-188686/default.aspx>
- [4] REDDY, Thomas B. a David LINDEN. Linden's handbook of batteries. 4th ed. New York: McGraw-Hill, 2011. ISBN 978-0-07-162419-0.
- [5] VANĚK, Jiří, Petr KŘIVÍK a Vítězslav NOVÁK. Alternativní zdroje energie. Brno, 2006. Skripta. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií.
- [6] Informační systém [online]. Dostupné z: https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/elektrochem/clanky.htm
- [7] Information on the Invention of the Battery - Battery University. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2019 Isidor Buchmann. All rights reserved. Site by [cit. 12.11.2019]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/when_was_the_battery_invented
- [8] KAZDA, T. Modifikace materiálů pro kladné elektrody Lithno-Iontových akumulátorů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 229 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jiří Vondrák, Dr.Sc.
- [9] SCROSATI, Bruno, K. M. ABRAHAM, Walter VAN SCHALKWIJK a Jusef HASSOUN, ed. LITHIUM BATTERIES: Advanced Technologies and Applications. New Jersey: John Wiley, 2013, 392 s. ISBN 978-1-118-18365-6.
- [10] Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries - ScienceDirect. ScienceDirect.com [online]. Copyright © 2013 The Authors. Published by Elsevier B.V. [cit. 13.11.2019]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775313019460>
- [11] Fundamental degradation mechanisms of layered oxide Li-ion battery cathode materials: Methodology, insights and novel approaches - ScienceDirect. ScienceDirect.com [online]. Copyright © 2015 The Authors. Published by Elsevier B.V. [cit. 14.11.2019]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510714002657>

- [12] Solid-State NMR to Study Translational Li Ion Dynamics in Solids with Low-Dimensional Diffusion Pathways: Zeitschrift für Physikalische Chemie. De Gruyter Online – Academic publishing [online]. Copyright ©2017 Walter de Gruyter GmbH, Berlin [cit. 14.11.2019]. Dostupné z: <https://www.degruyter.com/view/j/zpch.2017.231.issue-7-8/zpch-2017-0952/zpch-2017-0952.xml>
- [13] LIBICH, J. Záporná elektroda pro lithno-iontové akumulátory. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2015. 108 s., Vedoucí práce prof. Ing. Jiří Vondrák, DrSc.
- [14] Types of Lithium-ion Batteries – Battery University. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2019 Isidor Buchmann. All rights reserved. Site by [cit. 02.12.2019]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
- [15] Battery Safeguards; Protection Circuits – Battery University. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2019 Isidor Buchmann. All rights reserved. Site by [cit. 11.12.2019]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/safety_circuits_for_modern_batteries
- [16] Review on multi-scale models of solid-electrolyte interphase formation - ScienceDirect. ScienceDirect.com | Science, health and medical journals, full text articles and books. [online]. Copyright © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved. [cit. 16.12.2019]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2451910318301686>
- [17] Discharging at High and Low Temperatures – Battery University. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2019 Isidor Buchmann. All rights reserved. Site by [cit. 18.12.2019]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/discharging_at_high_and_low_temperatures
- [18] Charging Batteries at High and Low Temperatures – Battery University. Basic to Advanced Battery Information from Battery University [online]. Copyright © 2019 Isidor Buchmann. All rights reserved. Site by [cit. 18.12.2019]. Dostupné z: https://batteryuniversity.com/learn/article/charging_at_high_and_low_temperatures
- [19] Leng, F., Tan, C. & Pecht, M. Effect of Temperature on the Aging rate of Li Ion Battery Operating above Room Temperature. Sci Rep 5, 12967 (2015) doi:10.1038/srep12967. [cit. 18.12.2019]. Dostupné z: <https://www.nature.com/articles/srep12967>
- [20] Ageing mechanisms in lithium-ion batteries - ScienceDirect. ScienceDirect.com | Science, health and medical journals, full text articles and books. [online]. Copyright © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved. [cit. 03.06.2020]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775305000832>

Seznam použitých symbolů a zkratek

SLI - startování, osvětlení, zapalování angl. Starting, Lighting, Ignition

HEV - hybridních elektrická vozidla

KOH - hydroxid draselný

Li^+ - lithný ion

LCO - Oxid kobaltito-lithný

LTO - lithium-titanát

NMC - $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$

LMO - LiMn_2O_4

LFP - Fosforečnan železnato-lithný LiFePO_4

NCA - $\text{Li}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})\text{O}_2$

SEI - pevná elektrolytická mezifáze angl. solid electrolyte interphase

EC - ethylenkarbonát

DMC - dimethylkarbonát

PE - polyethylen

CID - obvodové přerušovací zařízení

EIS - elektrochemická impedanční spektroskopie

Seznam obrázků

Obr. 1.1: Funkce galvanického článku při vybíjení (vlevo) a nabíjení (vpravo) [6]	10
Obr. 2.1: Porovnání různých typů baterií z hlediska jejich gravimetrické (Wh/kg) a objemové (Wh/l) hustoty energie [9]	16
Obr. 2.2: Děje probíhající v Li-ion článku, základní princip [5]	17
Obr. 2.3: Vrstvená krystalová struktura grafitové interkalační sloučeniny LiC_6 [12]	18
Obr. 2.4: Fázový diagram stability pro systém Li-Co-O [11]	20
Obr. 2.5: Formování vrstvy na rozhraní grafitové elektrody a elektrolytu [16]	22
Obr. 2.6: Typický bezpečnostní integrovaný mechanismus akumulátorů typu 18650 [15]	24
Obr. 2.7: Schéma tvorby a degradace SEI na grafitových anodách [20]	27
Obr. 3.1: Články připojené čtyřvodičově ke svorkovnici propojené s měřicí ústřednou	31
Obr. 3.2: Články uložené do klimatické komory	32
Obr. 3.3: Snímek obrazovky z programu Agilent VEE Pro	32
Obr. 3.4: Vybíjecí charakteristika akumulátorů s NCA katodou	33
Obr. 3.5: Vybíjecí charakteristika akumulátorů s NMC katodou	34
Obr. 3.6: Referenční nabíjecí charakteristiky akumulátorů	35
Obr. 3.7: Teplotní průběh vybraného akumulátoru za dobu jednoho cyklu	36
Obr. 3.8: Průběh vnitřního odporu akumulátorů, metoda EIS	38
Obr. 3.9: Porovnání vybíjecích charakteristik z datasheetu (nahore) a naměřených (dole) pro Panasonic NCR18650B	39
Obr. 3.10: Vybíjecí charakteristiky pro Panasonic NCR18650PF při různých teplotách	40
Obr. 3.11: Vybíjecí charakteristiky pro Sony US 18650VTC6 při různých teplotách	41
Obr. 3.12: Nabíjecí charakteristiky pro Panasonic NCR18650B při různých teplotách	42
Obr. 3.13: Nabíjecí charakteristiky pro Sony US 18650VTC6 při různých teplotách	43

Obr. 3.14: Pokles kapacity u akumulátorů s nižší jm. kapacitou.....	44
Obr. 3.15: Pokles kapacity u akumulátorů s vyšší jm. kapacitou	45
Obr. 3.16: Niquistův graf pro Panasonic NCR18650GA	47
Obr. 3.17: Niquistův graf pro Sony US 18650VTC5	48
Obr. 3.18: Kapacita Panasonic NCR18650PF při testu životnosti, $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$	49
Obr. 3.19: Vybíjecí charakteristiky Panasonic NCR18650PF při $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$	50
Obr. 3.20: Kapacita Sony US18650VTC6 při dlouhodobém testu životnosti, $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$	
Obr. 3.21: Vybíjecí charakteristiky Sony US18650VTC6 při $t = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$	51
Obr. 3.22: Průběh napětí akumulátoru Panasonic NCR18650B při selhání.....	53
Obr. 3.23: Dlouhodobý test životnosti Panasonic NCR18650GA, $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	55
Obr. 3.24: Dlouhodobý test životnosti Sony US 18650VTC5, $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	55
Obr. 3.25: Druhá a poslední vybíjecí charakteristika akumulátoru Panasonic při dlouhodobém testování při $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	56
Obr. 3.26: Druhá a poslední vybíjecí charakteristika akumulátoru Sony při dlouhodobém testování při $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$	57

Seznam tabulek

Tabulka 2.1: Porovnání jednotlivých katodových materiálů [14]	21
Tabulka 3.1a: Akumulátory použité pro měření a typické hodnoty dané výrobcem	29
Tabulka 3.1b: Akumulátory použité pro měření a typické hodnoty dané výrobcem	30
Tabulka 3.2: Průměrné oteplení a maximální dosažené teploty článků během cyklování při okolní teplotě 25 °C	36
Tabulka 3.3: Naměřené hodnoty kapacity při 25 °C pro 3 cykly	37
Tabulka 3.4: Nastavení parametrů metody EIS v programu EC-Lab.....	38
Tabulka 3.5: Průběh kapacity akumulátorů oproti kapacitám naměřeným při 25 °C	46
Tabulka 3.6: Výsledky dlouhodobého měření při $t = 60\text{ °C}$	52
Tabulka 3.7: Výsledky dlouhodobého měření při $t = 25\text{ °C}$	54